



Organik Çözücü İle Nanofiltrasyon Uygulamaları İçin Selüloz Membranların Düz Tabaka Ve Kovuklu Elyaf Olarak Üretilmesi Ve Karakterizasyonu

Program Kodu: 1001

Proje No: 115M520

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Pınar Zeynep ulfaz Emecen

Bursiyerler:
Faih Muhamad Sukma
Elif Nur Durmaz
Kübra Konca
Zeynep İmir
Ecem Volkan

Mayıs 2018
ANKARA

ÖNSÖZ

MAG115M520 nolu ve "Organik çözücü ile nanofiltrasyon uygulamaları için selüloz membranların düz tabaka ve kovuklu elyaf olarak üretilmesi ve karakterizasyonu" başlıklı proje 1 Kasım 2015 – 1 Mayıs 2018 tarihleri arasında TÜBİTAK 1001 programı tarafından (kurum hissesi ve ikramiyeler hariç) 326,933 TL bütçe ile desteklenmiştir. Proje kapsamında beş bursiyer çalışmış, ikisi yüksek lisans tezlerini tamamlayarak çalışmalarından iki uluslararası makale yayınlamıştır. Diğer üç bursiyerin tezleri tamamlanma aşamasındadır. Ayrıca proje kapsamında yapılan çalışmalar ulusal ve uluslararası kongrelerde sözlü ve poster olarak sunulmuştur. Bu raporda proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları anlatılmaktadır.

ÖZET

Nanofiltrasyon (NF) yaklaşık 1 nm'den küçük boyutlardaki moleküller ve birden fazla yüklü iyonların boyut ve yüklerinden dolayı membranlar tarafından tutulduğu bir süreçtir. NF süreçlerinin günümüzde su arıtma, gıda ve ilaç endüstrisi gibi pek çok alanda uygulamaları bulunmaktadır. Bu uygulamalarda NF yaygın olarak sulu sistemler ile kullanılmaktadır. Bunun yanında pek çok süreçte NF ile ayırmadan faydalanabilecek organik çözücülerin kullanıldığı akımlar bulunmaktadır. Organik çözücü ile nanofiltrasyon (*organic solvent nanofiltration*, OSN) süreçlerinin yaygınlaşması çözücüye dayanıklı, kararlı ve tahmin edilebilir performans gösteren membranların geliştirilebilmesine bağlıdır. Bu projede selüloz membranlar düz tabaka ve kovuklu elyaf geometrisinde, iyonik sıvıdaki (1-etil-3-metilimidazolyum asetat, [EMIM]OAc) çözeltilerinden faz değişimi ile üretilmiştir.

Membranlarda çözücüde DMSO ve çözmeyen olarak su yerine etanol kullanıldığında kristalliğin düştüğü, yüksek kristallik ile boya tutma oranları arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir. Anlık faz değişimi ölçümlerinde etanol çözmeyen olarak kullanıldığında faz değişiminin suda olduğundan daha yavaş ilerlediği görülmüş, bu etanolün daha düşük difüzyon katsayısı ile ilişkilendirilmiştir. Çözücü viskozitesindeki ciddi değişiklikler faz değişim hızını değiştirmemiştir. Selüloz – iyonik sıvı çözeltilerine uçucu yan çözücü olarak aseton eklenip, koagülasyon öncesi asetonun buharlaştırılmasının membranların boya tutma oranını artırdığı görülmüştür. Başlangıç çözeltisinde yüksek derişimde selüloz bulundurmak ve membranları kurutmak da yapıyı sıkılaştırarak boya tutma oranının artırmaktadır. Bu şekilde %94 oranında bromotimol mavisi (624 Da) tutma oranına sahip membranlar üretilmiştir.

Membranların boya tutma oranının boyaların boyutundan daha çok yük, hidrojen bağı yapma kapasitesi ve çözücüye bağlı olduğu görülmüştür. Membranda yüksek oranda emilen, dolayısıyla membrana afinitesi yüksek çözünenlerin tutulma oranının düşük olduğu, az emilenlerin ise yüksek olduğu görülmüştür. Bu, çözünme-yayınım mekanizması ile açıklanmıştır. Üretilen membranların polar aprotik çözücüler dahil pek çok farklı nitelikte çözücüye dayanıklı olduğu gösterilmiştir. Dimetil sülfoksitte de etanolde olduğu gibi %80 üzeri bromotimol mavisi tutma oranı görülmüştür. 1,2,3,4-butanetetrakarboksilik asit ile çapraz bağlama sonucu membranların anyonik bir boya olan Bengal pembesini tutma oranı %90 üzerine çıkmış, bu durum çapraz bağlanmada açıkta kalan karboksil gruplarının membrana negatif yük vermesi ile açıklanmıştır.

ABSTRACT

Nanofiltration (NF) is a membrane based separation process where small molecules ($< \text{ca. } 1 \text{ nm}$) and multivalent ions in a solution are retained due to their size and/or charge. Today, NF is used in many processes in water treatment, food and pharmaceutical industries. In these applications NF is mainly applied to aqueous feeds. On the other hand, there exists many processes that can benefit from NF in the treatment of streams containing solutions in organic solvents. Wider application Organic Solvent Nanofiltration (OSN) relies on solvent-resistant membranes that show stable and predictable performance in these solvents. IN this study, cellulose membranes were fabricated via phase inversion from their solutions in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate in flat sheet and hollow fiber form.

It was observed that the use of DMSO as cosolvent and ethanol instead of water as nonsolvent decreased crystallinity and dye rejections. Instantaneous phase inversion rate measurements reveled that the rate is slower when ethanol was nonsolvent, which was attributed to its lower diffusivity due to its larger size. Significant differences in solvent viscosity, on the other hand, did not affect the phase inversion rate. When acetone was used as volatile co-solvent in the membrane preparation solutions and an evaporation step was applied before coagulation, dye rejections increased. Increasing cellulose content of starting solutions and drying the membranes after coagulation also increased rejections. Eventually, membranes with up to 94% bromothymol blue rejection could be obtained.

Rejections were strongly related to affinity of the solutes with the membranes, due to electrostatic and/or hydrogen bond interactions. Solutes which were sorbed to large extent were not rejected and vice versa, which was consistent with the solution-diffusion model of membrane transport. The membranes were shown to be stable in a variety of solvents including polar aprotic solvents. Bromothymol blue rejections in dimethyl sulfoxide were similar to those in ethanol, and over 80%. Crosslinking in 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid increase the rejection for the anionic dye Rose Bengal to over 90%, which was attributed to the negative charge on the membranes resulting from uncrosslinked carboxyl groups.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖNSÖZ | i |
| ÖZET | ii |
| ABSTRACT | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ | 7 |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEMLER | 9 |
| Membran üretimi..... | 9 |
| Polimer çözeltilerinin karakterizasyonu | 12 |
| Membran karakterizasyonu..... | 14 |
| Membran performans testleri | 14 |
| 4. BULGULAR..... | 16 |
| 4.1. Selülozun çeşitli çözücü-çözmeyen sistemleri içinde faz değişim özelliklerinin incelenmesi..... | 16 |
| 4.2. Düz tabaka selüloz membranların hazırlanması ve performans testleri..... | 42 |
| 4.3 Kovuklu elyaf selüloz membranların üretimi ve karakterizasyonu | 61 |
| 5. SONUÇ | 64 |
| REFERANSLAR..... | 66 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|--|-------------------------------------|----|
| Şekil 1. Tipik bir polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin faz diyagramı. A ve B, kabaca polimer çözeltisinin çözmeyen ortamına girdiğindeki olası iki konsantrasyon yörüngesini göstermektedir. | 5 | |
| Şekil 2. Membran üretim süreci | 10 | |
| Şekil 3. Membran dökümü | 10 | |
| Şekil 4. Çözücü buharlaştırma, koagülasyon ve yıkama aşamaları | 10 | |
| Şekil 5. Kovuklu elyaf membran çekme sistemi | 11 | |
| Şekil 6. Kovuklu elyaf üretiminde kullanılan spinneretin fotoğrafı ve şematik çizimi | 11 | |
| Şekil 7. Kümülatif faz değişim hızı ölçüm düzeneği | 13 | |
| Şekil 8. Anlık faz değişim hızı ölçüm düzeneğinin şematik görünümü ve fotoğrafları | 13 | |
| Şekil 9. Yüksek basınçlı karıştırılmalı hücre | Şekil 10. Jacobsen katalizörü | 14 |
| Şekil 11. Çapraz akışlı filtrasyon sistemi..... | 14 | |
| Şekil 12. Çapraz akışlı kovuklu elyaf membran test düzeneği ve modülün yakından görünümü | 16 | |
| Şekil 13. Selüloz membranların SEM görüntüleri..... | 17 | |
| Şekil 14. Selüloz asetat ve PES membranların SEM görüntüleri | 18 | |
| Şekil 15. Toz selülozun XRD deseni..... | 19 | |
| Şekil 16. C1-W membranının alt ve üst yüzeyinin XRD desenleri | 20 | |
| Şekil 17. C1-W, C2-W, C3-W, C1-E, C2-E ve C3-E membranlarının XRD desenleri | 20 | |
| Şekil 18. Toz selüloz asetat (solda) ve CA1-W ve CA2-W selüloz asetat membranların (sağda) XRD desenleri | 21 | |
| Şekil 19. Membranların mavi dekstran tutma oranları | 22 | |
| Şekil 20. Kurutulmuş ve kurutulmamış selüloz membranların bromotimol mavisi tutma oranları ve etanol geçirgenlikleri | 23 | |
| Şekil 21. Selüloz, selüloz asetat ve PES'in su ve etanolde şişme yüzdeleri | 25 | |
| Şekil 22. Örnek hidrodinamik yarıçap dağılımı..... | 26 | |
| Şekil 23. Selüloz (a), selüloz asetat (b) ve PES'in (c) üç çözücünde ölçülen hidrodinamik yarıçapları | 27 | |
| Şekil 24. C1 çözeltisinin su ve etanol ile faz değişim hızı. 0, 1, 5, 10 ve 60 . saniyedeki görüntüler | 30 | |
| Şekil 25. C1, C2, C3 ve C4 çözeltilerinin su ve etanolde 5. saniyedeki faz değişim cephesi görüntüleri | 31 | |
| Şekil 26. CA1 ve CA2 çözeltilerinin 5. dakikadaki faz değişim cephesi görüntüsü | 32 | |
| Şekil 27. PES1 ve PES2 çözeltilerinin su ve etanolde 5. dakikadaki faz değişim cephesi görüntüleri | 33 | |

| | |
|--|----|
| Şekil 28. Selüloz çözeltilerinin faz değişim sephesi ilerleme hızı | 34 |
| Şekil 29. Selüloz asetat çözeltilerinin faz değişim sephesi ilerleme hızı | 35 |
| Şekil 30. PES çözeltilerinin faz değişim sephesi ilerleme hızı | 35 |
| Şekil 31. Selüloz, selüloz asetat ve PES çözeltilerinin faz değişim sephesi ilerleme hızından ölçülen efektif difüzyon katsayısı, D'_{eff} değerleri | 35 |
| Şekil 32. C1 ve C2 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları | 36 |
| Şekil 33. C3 ve C4 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları | 37 |
| Şekil 34. CA1 ve CA2 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları | 37 |
| Şekil 35. PES1 ve PES2 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları | 38 |
| Şekil 36. Selüloz (a), selüloz asetat (b) ve PES (c) çözeltilerinin su ve etanol çözmeyenlerindeki kümülatif faz değişim hızı değerleri. | 39 |
| Şekil 37. Membranların sonuç I/I_0 değerlerine karşılık membran kalınlığı bağıntısı | 40 |
| Şekil 38. Sonuç I/I_0 değerine ulaşılan zamanda faz değişim cephesinin aldığı yol ve membran kesitindeki makroboşlukların görüntüsü | 41 |
| Şekil 39. M1 membranının bromotimol mavi filtrasyonunda boya tutma oranı ve membranda tutunan malzeme boya miktarı | 43 |
| Şekil 40. M5-K membranının etanol içerisindeki farklı model boyaları tutma oranları | 45 |
| Şekil 41. Üst: Filtrasyondan önceki membran, Alt, soldan sağa: BTB-etanol filtrasyonundan sonra, CR-etanol filtrasyonundan sonra, BBR-etanol filtrasyonundan sonra, RB-etanol filtrasyonundan sonra, CV-etanol filtrasyonundan sonra | 46 |
| Şekil 42. M5-K ve M5-KG membranlarının boya-etanol çözeltisi ile yapılan performans test sonuçları | 47 |
| Şekil 43. Glutaraldehit ile çapraz bağlanan ve bağlanmayan membranlara ait FT-IR spektrumları | 47 |
| Şekil 44. Selüloz ile glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu | 48 |
| Şekil 45. M5-K membranının etanol ve DMSO geçirgenliği ve bu iki çözücüdeki şişme oranı | 49 |
| Şekil 46. M5-K membranının etanol ve DMSO içerisinde çözünen boyaları tutma oranı | 50 |
| Şekil 47. A: Filtrasyondan önceki membran, B: BTB-etanol, BTB-DMSO filtrasyonlarından sonra, C: RB-etanol, CR-DMSO filtrasyonlarından sonra, D: CV-etanol, CV-DMSO filtrasyonlarından sonra | 50 |
| Şekil 48. BTCA'nın dört karboksil grubunun da selüloz ile bağlandığı durum | 51 |
| Şekil 49. M5-K ve M5-KB membranların DMSO içerisinde çözünen boyaları tutma oranları | 52 |
| Şekil 50. M5-K ve M5-KB membranların Rose bengal-DMSO filtrasyonu sonundaki görüntüleri | 53 |
| Şekil 51. Boyaların M5-K ve M5-KB membranlarında emilim (sorblanma) katsayıları | 53 |

| | |
|---|----|
| Şekil 52. BTCA ile çapraz bağlanan ve bağlanmayan membranlara ait FT-IR spektrumları.. | 54 |
| Şekil 53. M5-K ve M5-KB membranlarının kuru (sol sütun) ve DMSO ile ıslak (sağ sütun) halde mekanik özellikleri..... | 55 |
| Şekil 54. Çapraz akış altında M5-K membranının Bromotimol Mavi - etanol karışımı filtrasyonu..... | 57 |
| Şekil 55. Çapraz akış altında M5-K membranının Bengal Pembesi - etanol karışımı filtrasyonu..... | 57 |
| Şekil 56. Çapraz akış altında M5-K membranının Kristal Moru - etanol karışımı filtrasyonu.. | 58 |
| Şekil 57. Çapraz akış altında M5-KB membranının Bengal Pembesi - etanol karışımı filtrasyonu..... | 58 |
| Şekil 58. M5-K membranının farklı derişimlerde Bromotimol Mavisi - Etanol çözeltilerinde boya tutma oranı ve süzöntü geçirgenlikleri..... | 59 |
| Şekil 59. M5-K membranının Jacobsen katalizörünü etanolden ayırma performansı | 61 |
| Şekil 60. Kovuklu elyafların SEM görüntüleri | 63 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 1. Faz değişim özelliklerinin incelenmesi amacıyla hazırlanan çözeltiler | 9 |
| Tablo 2. Performans testlerinde kullanılan düz tabaka membranlar | 10 |
| Tablo 3. Model bileşen olarak kullanılan boyalar | 15 |
| Tablo 4. Polimer-çözücü ve polimer-çözmeyen çiftlerinin RED değerleri | 24 |
| Tablo 5. Çözeltilerin 23°C'de ölçülen bulutlanma noktaları | 28 |
| Tablo 6. Wilke-Chang denkleminde hesaplanan, su ve etanolün kullanılan üç çözücü sistemindeki difüzyon katsayısı değerleri..... | 36 |
| Tablo 7. M1-M6 membranlarının Bromotimol Mavisini tutma oranı | 44 |
| Tablo 8. Membranların yapısındaki elementel yüzde dağılım analizi | 48 |
| Tablo 9. Çapraz bağlamanın membran performansına olan etkisini gözlemek için üretilen membranlar | 51 |
| Tablo 10. M5-K ve M5-KB membranlarının yapısındaki elementel yüzde dağılım analizi..... | 54 |
| Tablo 11. Üretilen selüloz membranların farklı çözücülerde şişme oranı | 56 |
| Tablo 12. Kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan selüloz çözeltileri | 61 |
| Tablo 13. Üretilen selüloz kovuklu elyaf membranlar | 62 |

1. GİRİŞ

Basınç-sürücülü membran süreçleri membran tarafından geçirilmeyen moleküllerin boyutlarına göre tipik olarak dörde ayrılır. Mikrofiltrasyon (MF), yaklaşık 0.1 μm 'den büyük, askıda katı madde ve mikroorganizmaların tutulduğu bir süreçtir. Ultrafiltrasyonda (UF) yaklaşık 1 -100 nm arası makromoleküller (proteinler, polisakkaritler, sudaki doğal organik maddeler, vb.) ve virüsler tutulabilir. UF ile tutulamayan düşük molekül ağırlıklı organik maddeler (boyalar, bazı ilaçlar, mono- ve oligosakkaritler, vb.) ve birden fazla yüklü iyonlar nanofiltrasyon (NF) membranları ile, tek yüklü iyonlar da ters ozmoz (TO) membranları ile tutulabilir. TO membranları gözeneksiz membranlardır ve ayırma çözünme-yayınım (*solution-diffusion*) mekanizması ile gerçekleşir. NF membranlarında ise ayırma, MF ve UF membranlarındaki gibi boyuta göre ayırma sağlayan bir elek mekanizmasının yanısıra moleküllerin ve membranın elektrik yüküne ve bazı membranlarda da çözünme-yayınım mekanizmasına bağlı olarak gerçekleşir. [1].

NF süreçlerinin günümüzde su arıtma, gıda ve ilaç endüstrisi gibi pek çok alanda uygulamaları bulunmaktadır. Bu uygulamalarda NF yaygın olarak sulu sistemler ile kullanılmaktadır. Bunun yanında pek çok süreçte NF ile ayırmadan faydalanabilecek organik çözücülerin kullanıldığı akımlar bulunmaktadır. Bu akımlara uygulanan konsantrasyon, çözücü değişimi veya saflaştırma amaçlı ayırma işlemleri literatürde “Organik Çözücü ile Nanofiltrasyon” (Organic Solvent Nanofiltration, OSN) veya “Çözücüye Dayanıklı Nanofiltrasyon” (Solvent Resistant Nanofiltration, SRNF) olarak adlandırılmaktadır. (Bu işlemler metnin bundan sonrasında OSN olarak anılacaktır.) Literatürde bazı örnekleri 1960'lardan beri bulunmakla birlikte, OSN yaklaşık son 15-20 yılda çok daha yoğun ilgi görmeye ve endüstriyel uygulamalar için değerlendirilmeye başlanmıştır. OSN'nin şimdiye kadar endüstriyel ölçeğe taşınan iki uygulaması petrol rafinerilerinde (ExxonMobil ve Shell Oil) olmuştur. Bunların her ikisi de düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların yüksek molekül ağırlıklılardan ayrılarak prosese geri beslenmesi uygulamaları olup çok daha yüksek enerji tüketimi olan distilasyon sürecine göre avantaj sağlamaktadır [1,2].

Bunun yanında literatürde örnekleri denenmiş olan pek çok süreçte OSN geleneksel ayırma süreçlerinin yerine geçebilecek potansiyele sahiptir. Bu süreçler arasında homojen katalizörlerin geri kazanımı; ilaç ve kozmetik sektöründe ürünlerin izole edilmesi, konsante edilmesi ve saflaştırılması ve bu süreçlerde gereken çözücü değişimi; gıda endüstrisinde sıvı yağ rafinasyonu sayılabilir [3-9]. OSN bu süreçlerde distilasyon, ekstraksiyon, kristalleşme gibi işlemlere kıyasla düşük enerji tüketimi ve kimyasal kullanımı açısından avantaj

sağlamaktadır. Bunun yanında yüksek sıcaklığa dayanıklı olmayan kimyasalların bulunduğu gıda ve ilaç endüstrisindeki süreçlerde yaygın bir işlem olan çözücü değişimi OSN ile oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Bu süreçlerde çözücü değişimi ve geri kazanımı hem masraf hem de atıkları azaltmak anlamında önemli avantaj sağlayabilir. Bunların yanında diğer membran prosesleri gibi kolaylıkla ölçeklenebilen ve var olan sürekli süreçlere eklenebilen OSN'nin yeni bir teknoloji olarak uygulanması da kolaydır [10,11].

Günümüzde OSN, sulu sistemler için üretilmiş ticari membranlar kullanılarak gerçekleştirilebildiği gibi özellikle çözücülerle çalışmaya uygun olarak üretilmiş ticari membranlar da piyasada mevcuttur. Bununla birlikte bu membranların bir çoğu halen bir takım çözücülerde (örneğin pek çok süreçte yaygın olarak kullanılan polar aprotik çözücüler) şişme, bozunma ve hatta çözünme gibi sorunlarla karşılaşmaktadır [12,13]. Bundan dolayı OSN teknolojisinin yayılmasının önündeki birinci engel olarak geniş bir çözücü spektrumuna karşı dayanıklı, iyi ve tekrar edilebilir ayırma performansı gösteren membranların eksikliği gösterilmektedir. Yeni ve umut vaat eden bir teknoloji olan OSN'nin gelişmesi ve yayılması yeni OSN membranlarının geliştirilmesine ve bu membranlarda gerçekleşen ayırma sürecinin uygun modellerle açıklanabilmesine bağlıdır [10,11].

Bu kapsamda, seramik membranlar her ne kadar çözücü dayanıklılıkları yüksek olsa da, çoğunlukla hidrofilik olduklarından hidrofobik çözücülerle kullanıldığında akıllar düşük olmaktadır. Bunun yanında bu membranların üretimi ve modülleştirilmesi polimerik membranlara göre daha zor ve pahalıdır. Bu sebepten dolayı her ne kadar çözücü dayanıklılıkları daha kötü de olsa OSN uygulamalarında daha çok polimerik membranlar tercih edilmektedir [10, 11].

Ticari OSN membranlarının çoğu arayüzey polimerleşmesi ile üretilmiş, ince film kompozit tipinde, çapraz bağlanmış poli(imid) (PI) membranlar, faz değişimi yöntemi ile üretilmiş ve yine çoğunlukla çapraz bağlanmış PI membranlar veya gözenekli destek üzerine kaplama ile üretilmiş poli(dimetil siloksan) (PDMS) membranlardır. Bu membranlardan bazıları SelRo (Koch Membranes), SolSep (SolSep BV), StarMem (W.R. Grace), DuraMem (Evonik) ve PuraMem (Evonik) olarak sayılabilir [10,11,14]. Bu membranlar literatürde katalizör geri kazanımı, ilaç üretiminde çözücü değişimi, yağ rafinasyonu gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Exxon Mobil ve Shell Oil'in ticari OSN uygulamalarında ise sırasıyla poli(imid) (PI) ve poli(dimetil siloksan) (PDMS) membranlar kullanılmaktadır [1].

Literatürde OSN amaçlı geliştirilen membranlar da büyük ölçüde yine ticari membranlar için belirtilen üç yöntemle hazırlanmaktadır. Arayüzey polimerleşmesi ile hazırlanan poli(amid) (PA), poli(imid) (PI), poli(amid imid) (PAI) membranların pek çok çözücüye karşı dirençli ve nanofiltrasyon uygulamalarına uygun seçicilik gösterdiği rapor edilmiştir [13,15-17]. Kaplama ile üretilen ince film kompozit membranlarda en yaygın polimer PDMS'tir. Ancak PDMS apolar çözücülerde şişmesi nedeniyle seçiciliğini kaybetmektedir. Literatürde bunu önlemek için plazma uygulaması ile veya inorganik parçacıklarla PDMS oluşumunda gerçekleşen çapraz bağlanma derecesinin artırılmasına çalışılmış, bu şekilde apolar çözücülerdeki çözeltilerde bu membranların seçiciliğinin arttığı gözlemlenmiştir [18]. PDMS'in yanında poli(1-trimetilsilil-1-propin) (PTMSP), polipirol (Ppy) gibi polimerlerden yapılan membranlar da polimerin çözeltisinin destek tabaka üzerine kaplanması ve ardından çözücü uçurma, veya monomerin kaplanmasının ardından gerçekleştirilen polimerizasyon ile üretilmiştir [19,20].

Faz değişimi yöntemi ile üretilen membranlarda kullanılabilecek polimerler diğer yöntemlere kıyasla daha çeşitlidir. Ancak, yöntemin doğası gereği bir çözücünde çözünmesi gereken bu polimerlerin bu ve benzer çözücülere direnci doğal olarak düşük olmaktadır. Bu sorun en yaygın olarak membran üretiminin ardından gerçekleştirilen çapraz bağlanma, tavlama (*annealing*) vb. işlemler ile aşılmaktadır. Literatürde faz değişimi yöntemi ile üretilen ve performansı rapor edilen membran polimerleri arasında poli(sülfon) (Psf), poli(fenil sülfon) (PPSf), poli(imid) (PI) ve poli(eter eter keton) (PEEK) sayılabilir [21-27].

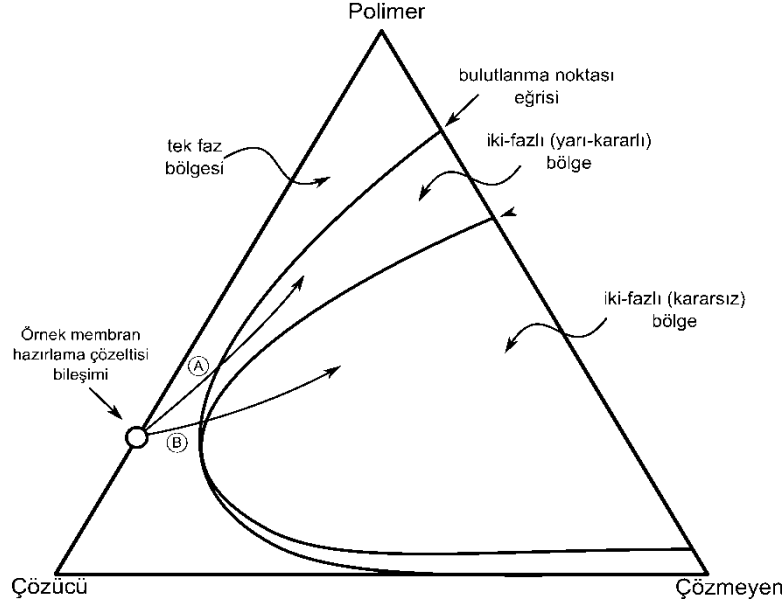
Faz değişimi yöntemi ile üretilen membranların seçicilikleri ısı, UV veya kimyasal çapraz bağlama, tavlama gibi çeşitli yöntemlerle iyileştirilebilmektedir. Bu kapsamda özellikle poli(imid) membranların ksililendiamin, Jeffamin, di-izosiyanat gibi çeşitli çapraz bağlayıcı ajanlar ile koagülasyon sırasında veya sonrasında çapraz bağlanması literatürde gösterilmiştir [11,28,29].

Bu çalışmada faz değişimi yöntemi ile selüloz membranlar üretilmiştir. Polar aprotik çözücüler dahil pek çok çözücüye karşı dirençli bir polimer olan selüloz bu özelliği ile OSN uygulamaları için çok çekicidir ancak bu kapsamda literatürde çok kısıtlı çalışma bulunmaktadır. Zwijnenberg vd.'nin 1999 yılında yayınladığı çalışmada proje partneri tarafından üretilen ve selüloz tipi olarak tanımlanan membranların bitkisel yağdan asit gideriminde kullanımı rapor edilmiş, membranların asetona dayanıklı olduğu belirtilmiş ancak membranların niteliği ile ilgili ayrıntılı bilgi verilmemiştir [30]. Yakın zamanda Mautner vd. nanofibril selülozdan yapılan "nanokağıtlar"ın tetrahidrofuran, n-hekzan ve sulu çözeltilerden poli(stiren) ve PEG ayırma performanslarını incelemiş, membranların üç çözücüye karşı da

dirençli olduğu ancak nanofiltrasyon için hedeflenen bu membranların “sıkı ultrafiltrasyon” (en düşük 6 kDa) aralığında özelliğe sahip olduğu sonucuna varmıştır [31,32].

Selüloz doğa üzerinde en yaygın olarak bulunan polimerlerden biridir. Yapısındaki hidroksil gruplarından kaynaklanan zinciriçi ve zincirlerarası hidrojen bağlarından dolayı ısı ve kimyasal dayanıklılığı yüksek, bu sebeplerden de aynı zamanda pek çok çözücü içinde çözünmesi zor bir polimerdir. Selülozun çözünmesi bu hidrojen bağlarının bozulmasına veya yapıdaki hidroksil gruplarının hidrojen bağı yapmayacak gruplarla değiştirilmesine bağlıdır. Selüloz, kağıt ve tekstil ipliği gibi çok büyük ölçekte kullanılan ürünlerin hammaddesidir. Bu ürünlerin yanında piyasada selüloz ve türevlerinden üretilen membranlar da bulunmaktadır [33,34]. Tekstil ipliği ve membran üretiminde selüloz benzer ön aşamalardan geçirilmekte, uygun bir çözücü içinde çözülüp ardından çöktürülerek iplikler veya membranlar elde edilmektedir. Selülozdan iplik veya membran elde edilmesinde kullanılan en yaygın süreç, sodyum hidroksit ve karbon disülfid (CS_2) gibi kimyasalların yardımıyla selülozun selüloz zantata çevrilerek çözünmesinin sağlandığı "viskoz" sürecidir. Selülozu bir türevine çevirmeden çözüp çöktüren ikinci en yaygın süreçte ise çözücü olarak N-Metilmorfolin N-oksit (NMMO) kullanılmaktadır [35]. Her iki süreçte de toksik (CS_2) veya kararsız (NMMO) kimyasallar kullanılmaktadır. Selülozu çözüp ardından çöktürebilecek daha basit ve zararsız bir sistem büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, özellikle membran üretimi açısından aprotik solventler (ör. dimetil asetamid, dimetil sülfoksit) ile lityum klorür ($LiCl$) karışımları ve iyonik sıvılar ön plana çıkmaktadır [36,37]. Bu çözücüler ile selülozun herhangi bir türevine (zantat, nitrat, asetat, vb.) dönüştürülmeden membran haline getirilmesi ayrıca selülozun kimyasal ve ısıl direncinden faydalanılması açısından da önem taşımaktadır.

İyonik sıvılar $100^{\circ}C$ 'den düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunabilen tuzlar olarak tanımlanmaktadır [38]. Çeşitli iyonik sıvıların selülozu çözebildiğinin gösterilmesinin ardından, bu çözücüler selülozun işlenmesine dayanan birçok süreçte yaygın olarak kullanılmaya başlanılmışlardır [38,39]. İyonik yapılarından dolayı diğer organik çözücüler tarafından kolayca çözilemeyen polimerleri çözebilmelerinin yanında, iyonik sıvılar düşük uçuculukları ve görece kolaylıkla geri kazanılabilmeleri dolayısıyla da yoğun ilgi çekmektedirler.



Şekil 1. Tipik bir polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin faz diyagramı. A ve B, kabaca polimer çözeltisinin çözmeyen ortamına girdiğindeki olası iki konsantrasyon yörüngesini göstermektedir.

İyonik sıvıların membran üretiminde kullanılması yakın zamanda literatürde birkaç çalışmada incelenmiş, bu kapsamda polimer olarak selüloz, selüloz asetat ve poli(benzimidazol) (PBI); iyonik sıvı olarak ise 1-etil-3-metil-imidazolyum tiosiyanat ([EMIM]SCN), 1-bütül-3-metil-imidazolyum tiosiyanat ([BMIM]SCN), 1-etil-3-metil-imidazolyum asetat ([EMIM]OAc) ve 1-alil-3-metil-imidazolyum klorür ([AMIM]Cl) kullanılmıştır [41-47]. Bu çalışmaların tümünde membranlar, membran üretiminde kullanılan en yaygın yöntem olan çözmeyen ile faz değişimi (*nonsolvent induced phase inversion*, NIPS) yöntemi ile üretilmiştir. Bu yöntemde polimer çözeltileri polimeri çözmeyen ancak polimerin çözücüsü ile tamamen karışabilen bir başka çözücü (çözmeyen, *nonsolvent*) ile temas ettirilerek faz değişimine uğratılır (Şekil 1) [1,40]. Bu şekilde üretilen membranların morfolojisi sistemin termodinamik dengesi ve faz değişimi sırasındaki kütle transfer hızına göre değişmektedir. Bu özellikler ise sistemdeki bileşenlerin nitelik ve derişimlerine, sıcaklığa ve diğer üretim parametrelerine bağlıdır.

Bu çalışmada selüloz membranların üretiminde kullanılan çözmeyen ile faz değişimi yönteminde membranın özellikleri hem membranı oluşturmada kullanılan sistemin termodinamik özelliklerine, hem de faz değişiminin kinetiğine bağlıdır [1,48-52]. Sistemin termodinamiği Şekil 1'de gösterilen tipte bir faz diyagramıyla gösterilir. Membran hazırlamakta kullanılan polimer çözeltisi başlangıçta bu diyagramın tek faz bölgesindedir ve çözmeyen ortamına maruz kaldığında çözücü ve çözmeyenin difüzyon hızlarına bağlı olarak belli bir hızda ve kompozisyon yörüngesinde iki fazlı bölgeye doğru ilerler. Faz değişimi sırasında membranın kesitindeki her yer farklı bir kompozisyonda olduğundan faz değişim

hızları da farklıdır. Bu karmaşıklığa rağmen literatürde faz değişim kinetiğinin basit birkaç yöntem ile ölçülmesi ve elde edilen bulguların kabaca membran morfolojisi ile ilintilendirilmesine dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu yöntemlerden ilkinde cam bir yüzey üzerine belli bir kalınlıkta dökülen polimer çözeltisinin tüm kesitteki kümülatif faz değişim hızı çözeltiden geçen ışık yoğunluğu ölçülerek belirlenmektedir [41,53]. İkinci yöntem ise faz değişiminin başladığı anın ve faz değişim cephesinin ilerleme hızının mikroskop altında izlenmesine dayanmaktadır [54-56]. Bu yöntemde polimer çözeltisi iki mikroskop camı arasına sıkıştırılıp bunun ardından çözeltinin bir tarafından çözmeyen (ör. su) sisteme verilir ve faz değişimi zamana karşı gözlemlenir. Bu deneylerde faz değişiminin çözelti çözmeyen ile temas eder etmez mi (anında ayrışma, *instantaneous demixing*) yoksa bir süre sonra mı (gecikmeli ayrışma, *delayed demixing*) başladığı ve faz değişiminin hızı gözlemlenebilmektedir. Literatürde faz değişimi yöntemi ile üretilen membranlarda bu iki ölçütün membran morfolojisi üzerinde önemli etkileri olduğu gösterilmiş ve tartışılmıştır [48-52]. Genellikle, gecikmeli ayrışma gözlemlenen durumlarda membranların gözeneksiz veya çok küçük gözenekli ve kalın bir kabuk tabakasına sahip olduğu, anında ayrışma olduğunda ise ince, gözenekli bir kabuk tabaka ve makroboşluklar (*macrovoids*) gözlemlendiği rapor edilmektedir. Koagülasyon doğrudan sıvı fazda çözmeyen içinde olduğu durumda bunlar gözlemlenirken, çözmeyen buharına maruziyetten dolayı gecikmeli ayrışma olduğunda ise kabuksuz, tüm kesitte aynı ve büyük gözenekleri olan mikrofiltasyon membranları elde edilebilmektedir [53,57]. İyonik sıvılar çözmeyen olarak kullanıldığında gözlemlenen farklı membran morfolojisi ve faz değişim hızı ve bu özelliklerin birbiriyle ilişkisi göz önünde bulundurulduğunda bu sistemlerin faz değişim özelliklerinin sistematik olarak araştırılmasının önemi açıkça ortaya çıkmaktadır.

Bu projede OSN uygulamalarına yönelik olarak selüloz membranların üretilmesi hedeflenmiştir. Membranlar, selülozu bir türevine çevirmeden çözeabilen, toksisite ve diğer kimyasal riskleri düşük çözücüler olan iyonik sıvılar, DMSO, aseton gibi çözücüler kullanılarak faz değişimi yöntemi ile üretilmiştir. Membran üretiminde kullanılan çözeltilerin faz değişim hızı incelenmiş ve elde edilen membranların morfolojisi ile ilintilendirilmiştir. Elde edilen membranların farklı nitelikte çözünmüş bileşenlere karşı tutma oranı nitelendirilmiş, bu membranların özellikleri ile ilişkilendirilerek açıklanmıştır. Son olarak düz tabaka membranlar ile yapılan çalışmanın sonuçları ışığında kovuklu elyaf geometrisinde selüloz membranlar üretilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde faz değişimi yöntemi ile üretilen ve performansı rapor edilen membran polimerleri arasında poli(sülfon) (Psf), poli(fenil sülfon) (PPSf), poli(imid) (PI) ve poli(eter eter keton) (PEEK) sayılabilir [21-27]. Holda vd. PSf membranları, polimeri birincil çözücü olarak (n-metil-2-pirolidon) NMP ve uçucu çözücü olarak (tetrahidrofuran) THF içinde çözüp suda çöktürerek hazırlamıştır. Polimer derişimi ve uçucu çözücü buharlaştırma süresinin artırılmasının membran seçiciliğini artırdığı gözlemlenmiştir. Membranlar izopropanol çözeltileri ile test edilmiş, %95'e varan Bengal pembesi (1017 Da moleköl ağırlığı) tutma oranları ile 0.07 L/m²hbar civarında izopropanol geçirgenliği gözlemlenmiştir. Araştırmacılar başlangıç çözeltilisine uygun miktarda poli(etilen glikol) (PEG), aseton, butanol, asetik asit, gliserol gibi katkı maddeleri eklenmesi ile membranların seçiciliğinin arttığını da gözlemlemiştir [24,25].

PPSf de alkoller ve alkanlar gibi çözücülere karşı dirençli membranlar üretmekte kullanılmış, membranlar metanol içinde %99 Bengal pembe tutma oranı yanında 0.02 L/m²hbar geçirgenlik göstermiştir [27]. Buonomenna vd. görece daha dirençli OSN membranlarını PEEK'ten üretmiş, membranlar izopropanolde %99.8 Bengal pembe tutma oranı ile 0.9 L/m²hbar geçirgenlik; metanolde ise %90 tutma oranı ile 1.7 L/m²hbar geçirgenlik göstermiştir [23].

See-Toh vd. asimetrik poli(imid) (Lenzing P84) membranları hazırlamak için, polimeri dimetil formamid (DMF) ve 1,4-dioksan içinde çözüp 10-70 saniye arası sürelerde uçucu çözücü buharlaşmasını sağladıktan sonra sırasıyla izopropanol, toluen ve madeni yağ banyosunda faz değişimi ve çözücü uzaklaştırma işlemlerini gerçekleştirmiştir. Membranlar 1-6 L/hm²bar toluen geçirgenliği ve 200-300 Da arası MWCO göstermiştir [21].

Selüloz OSN uygulamalarına yönelik bir malzeme olarak ancak geçtiğimiz birkaç yıl içinde değerlendirilmiştir. Proje süresi boyunca gurubumuzun yanısıra Anokhina vd. selülozdan çözücüye dayanıklı membranların üretilbildiğini, bu membranların çok çeşitli niteliklerde çözücüler içinde kararlı performansı olduğu göstermiştir [58, 59].

İyonik sıvıların membran üretiminde kullanılmasına yönelik çalışmalar da literatürde mevcuttur. Xing vd. çözücü olarak [BMIM]SCN ile selüloz asetat membranları tabaka ve kovuklu elyaf şeklinde hazırlamış, bu membranları aseton ve n-metil pirolidon (NMP) çözücüleri kullanılarak hazırlanan membranlar ile kıyaslamıştır [41]. İyonik sıvı ile hazırlanan

membranların tüm kesitte yaklaşık 40 nm çapında gözenekli ve nodüler yapıda olduğu, NMP ile hazırlanan membranların benzer gözenek boyutuna sadece kabuk tabakada sahip olup, kabuk tabaka altında bu şekilde hazırlanan membranlarda yaygın olarak görülen büyük destekli bir destek tabakasının olduğu, çözücü olarak aseton kullanıldığında ise tüm kesitin kapalı ve mikron-boyutlu hücrelerden olduğu gözlemlenmiştir. Çözeltilerin su içinde faz değişiminin çözücü iyonik sıvı olduğu durumda daha yavaş olduğu ve selüloz asetat-iyonik sıvı çözeltilerinin aseton ve NMP ile hazırlanan çözeltilere kıyasla faz değişimine uğramadan daha fazla su (%50'ye kadar) içerebildiği gösterilmiştir. İyonik sıvı kullanılarak elde edilen membranlarda geleneksel çözücülerden farklı olarak gözlemlenen morfoloji (simetrik, tüm kesitte nodüler yapılı ve mikrogözenekli), faz değişim karakterindeki bu farklılıklar ve iyonik sıvının yüksek viskozitesinden kaynaklanan düşük difüzyon hızıyla açıklanmıştır. Benzer özellikler çözücü [EMIM]SCN olduğunda da gözlemlenmiştir [42]. Aynı grubun bir başka çalışmasında PBI membranlar [EMIM]OAc ile hazırlanmış selüloz asetat membranlarda görülen nodüler yapı bu membranlarda da gözlemlenmiş, ancak bu şekilde oluşan kabuk tabakasının altında daha büyük gözenekli bir destek tabakası da oluşmuştur. Bu çalışmalarda elde edilen membranların ultrafiltrasyon uygulamalarına uygun yapıda olduğu gösterilmiştir[43,44]. Yakın zamanda aynı grup benzer şekilde hazırlandıktan sonra iki farklı ajan ile çapraz bağlanan PBI membranların OSN uygulamasını çeşitli organik çözücülerden PEG'in ayrılması ile göstermiştir [45].

Bu grubun çalışmaları dışında, Li vd. 2011 yılında [AMIM]Cl kullanarak selüloz membranlar üretmiş, bu membranlar ile sudan 700 Da ve üzeri molekül ağırlığında boyaların yaklaşık %98 tutma oranı ile ayrılabilirdiğini rapor etmiştir [36]. Chen vd. ise buğday sapından elde ettikleri selülozu [BMIM]Cl içinde çözüp suda çöktürerek membranlar elde etmiş, membranlarda %90'ın üzerine BSA (*Bovine Serum Albumin*) tutma oranı gözlemlemiştir [46]. Ma vd. ise bambudan elde ettikleri selüloz ile kovuklu elyaf membranlar üretmiş, %98 BSA tutma oranı olan membranlar üretmiştir [47]. Yine tümü ultrafiltrasyon membranı olan bu selüloz membranların üretiminde oda sıcaklığında katı halde olup yaklaşık 70-80°C civarında erime noktası olan klor anyonlu iyonik sıvılar kullanılmış, membran üretimi de bu yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Bu proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda hem iyonik sıvılar ile faz değişimi yöntemiyle membran üretimi hem de selülozdan OSN süreçlerine yönelik membranların üretilmesi konusunda literatüre katkılar yapılmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

3.1. Membran üretimi

Projenin, selüloz-iyonik sıvı çözeltilerinin faz değişim özelliklerinin incelenmesini amaçlayan ilk iş paketi kapsamında selüloz, selüloz asetat ve poli(eter sülfon) (PES) olmak üzere üç farklı polimerin iyonik sıvılı çözeltileri hazırlanmış, bunları çözmeyen olarak su ve etanolde çöktürülerek membranlar üretilmiştir. Selüloz asetat ve PES, selüloz ile karşılaştırma yapmak amacıyla seçilmişlerdir. Selüloz asetat, selülozdaki hidroksil gruplarından bazılarının asetil grubuyla değiştirilmiş bir türüdür ve selüloz ile hem benzer hem farklı özellikler gösterdiğinden selüloz ile karşılaştırma yapmak için uygun görülmüştür. PES ise amorf ve hidrofobik özellikler gösteren, selülozdan farklı bir polimer olduğu için seçilmiştir.

Ana çözücü olarak 1-etil-3-metilimidazolyum asetat ([EMIm]OAc), yan çözücü olarak ise dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Bu kapsamda hazırlanan çözeltiler Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Faz değişim özelliklerinin incelenmesi amacıyla hazırlanan çözeltiler

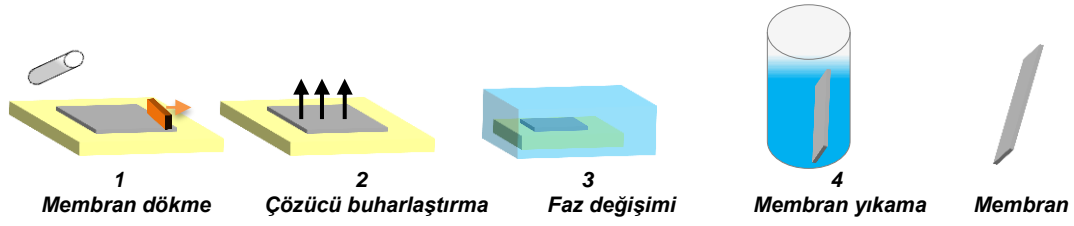
| Çözelti Kodu | Çözeltinin İçeriği |
|--------------|---|
| C 1 | %8 Selüloz, %92 EMIMAc |
| C 2 | %8 Selüloz, %46 EMIMAc, %46 DMSO |
| C 3 | %8 Selüloz, %30.7 EMIMAc, %61.3 DMSO |
| C 4 | %10.6 Selüloz, %29.8 EMIMAc, %59.6 DMSO |
| CA 1 | %8 Selüloz Asetat, %92 EMIMAc |
| CA 2 | %8 Selüloz Asetat, %46 EMIMAc, %46 DMSO |
| PES 1 | %8 PES, %92 EMIMAc |
| PES 2 | %8 PES, %46 EMIMAc, %46 DMSO |

Raporun geri kalan kısmında membranlar hazırlandıkları çözelti ve çöktürmede kullanılan çözmeyen (W: Su, E: Etanol) ile kodlanmıştır. Örneğin C1-W membranı C1 çözeltisinden hazırlanıp suda çöktürülen membranı ifade etmektedir.

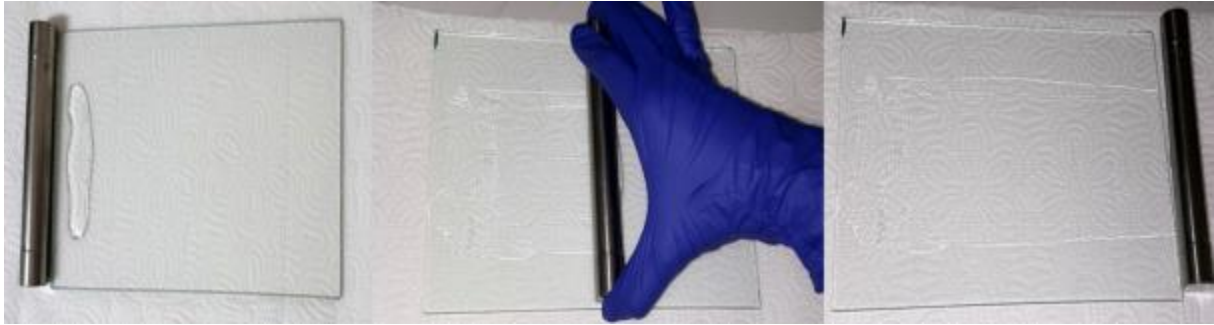
Performans testlerinde kullanılan düz tabaka membranlar ise Tablo 2’de gösterilmektedir. Membran yapısını daha sıkılaştırmak adına, ilk olarak başlangıç çözeltisinin daha konsantre hazırlanması ve çözeltiliye uçucu yan çözücü olarak aseton eklenmesi ve suda koagülasyon öncesi asetonun azot akımı altında uçurulması denenmiştir. Membran üretimi şematik olarak ve fotoğraflarla Şekil 2-4’te gösterilmektedir.

Tablo 2. Performans testlerinde kullanılan düz tabaka membranlar

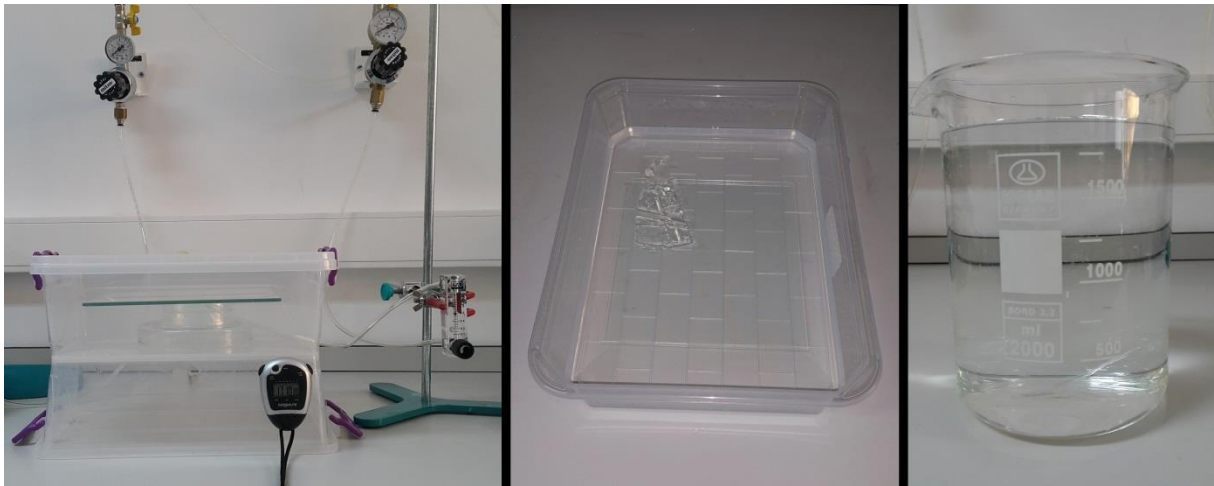
| Çözelti Kodu | Çözeltinin İçeriği | Azot ortamında buharlaştırma |
|----------------|-------------------------------------|------------------------------|
| M1 (C1) | %8 Selüloz, %92 EMIMAc | - |
| M2 | %8 Selüloz, %72 EMIMAc, %20 aseton | - |
| M3 | %8 Selüloz, %72 EMIMAc, %20 aseton | + |
| M4 | %12 Selüloz, %63 EMIMAc, %25 aseton | - |
| M5 | %12 Selüloz, %63 EMIMAc, %25 aseton | + |
| M6* | %20 Selüloz Asetat, %80 EMIMAc | - |



Şekil 2. Membran üretim süreci



Şekil 3. Membran dökümü

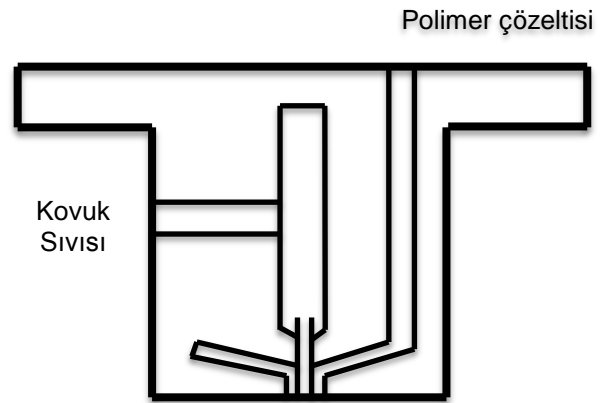
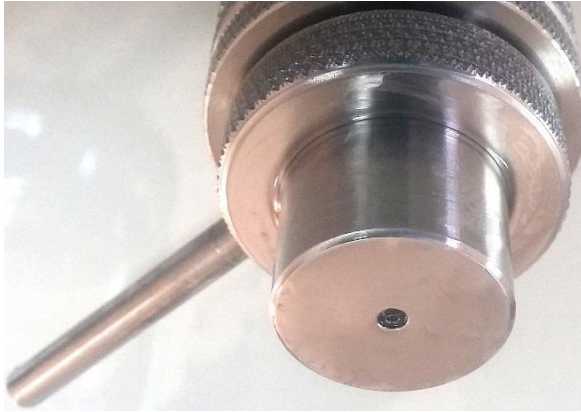
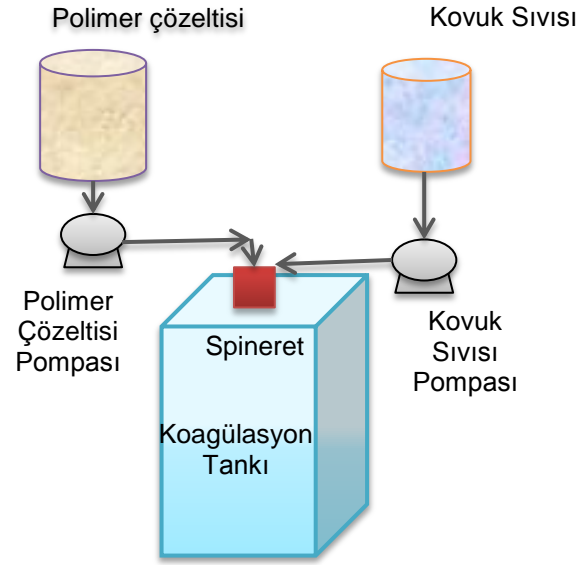


Şekil 4. Çözücü buharlaştırma, koagülasyon ve yıkama aşamaları

Kovuklu elyaf membranlar Şekil 5'te gösterilen sistemde üretilmiştir. Şekil 6 ise kullanılan spinnereti göstermektedir. Bu spinnerette iç (iğne) çapı 1.3 mm, dış çapı ise 3 mm'dir. Polimer çözeltisi ve kovuk sıvısı kompozisyonu ve akış hızları, koagülasyon banyosu sıcaklığı ve spinneret ile banyo arasındaki hava boşluğu mesafesi değiştirilerek çeşitli şartlarda kovuklu elyaf membranlar üretilmiştir.



Şekil 5. Kovuklu elyaf membran çekme sistemi



Şekil 6. Kovuklu elyaf üretiminde kullanılan spinneretin fotoğrafı ve şematik çizimi

3.2. Polimer çözeltilerinin karakterizasyonu

Faz değişimi ile membran üretiminde polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin termodinamik özellikleri ve faz değişimi sırasındaki difüzyon hızları membran yapısını etkilemektedir. Bu proje kapsamında kullanılan polimer-çözücü-çözmeyen sistemlerinin termodinamik özellikleri çeşitli yaklaşımlarla incelenmiş ve kıyaslanmıştır. Bu yaklaşımların ilki, Hansen çözünürlük parametreleridir [60]. Polimer-çözücü ve polimer-çözmeyen arasındaki etkileşim Hansen çözünürlük parametrelerinden aşağıdaki şekilde hesaplanan RED (*Relative Energy Difference*) değerleri ile gösterilmiştir.

$$Ra^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2$$

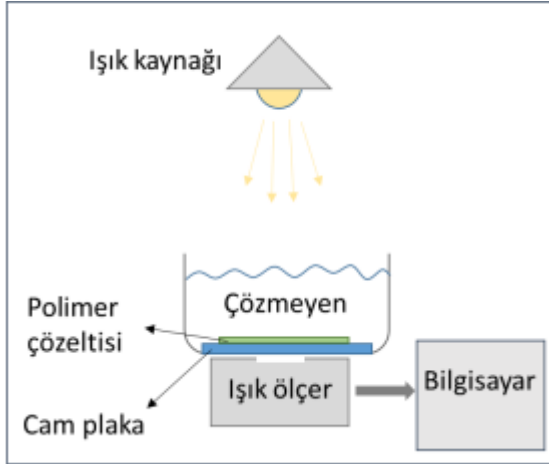
$$RED = \frac{Ra}{Ro}$$

Bu bağıntılarda, Ra çözünürlük parametresi uzaklığı, δ_D , dispersiyon etkileşimleri, δ_P dipol-dipol etkileşimleri, δ_H hidrojen bağı etkileşimleri, Ro ise çözünürlük küresi yarıçapını ifade etmektedir. Bu yaklaşımda RED değerinin 1'den küçük olması iki bileşen arasında kuvvetli etkileşim olduğunu gösterir. Örneğin bir polimer-çözücü ikilisi için 1'den küçük RED değeri çözücünün polimer için iyi bir çözücü olduğuna işaret eder. 1'den büyük RED değeri ise uyumsuzluk ifade eder. Yine örnek vermek gerekirse, bir polimer-çözmeyen ikilisi için 1'den büyük bir RED değeri, çözmeyenin kuvvetli bir çözmeyen olduğunu göstermekte, bu değer ne kadar yüksekse çözmeyen kuvveti o kadar artmaktadır.

Çözünürlük parametrelerinin yanısıra polimer-çözücü ve polimer-çözmeyen ilişkileri deneysel parametrelerle de ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Polimer-çözücü ilişkisi Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ile, polimer-çözmeyen ilişkisi ise gözeneksiz polimer filmlerinin çözmeyende şişme oranına bakılarak yorumlanmıştır. DLS analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda (Malvern CGS-3 ALV) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimer-çözücü-çözmeyen sistemlerinde çözeltilerin bulutlanma noktasında alabildikleri çözmeyen miktarı da, sistemin çözmeyene olan toleransını gösteren bir özellik olarak değerlendirilmiştir.

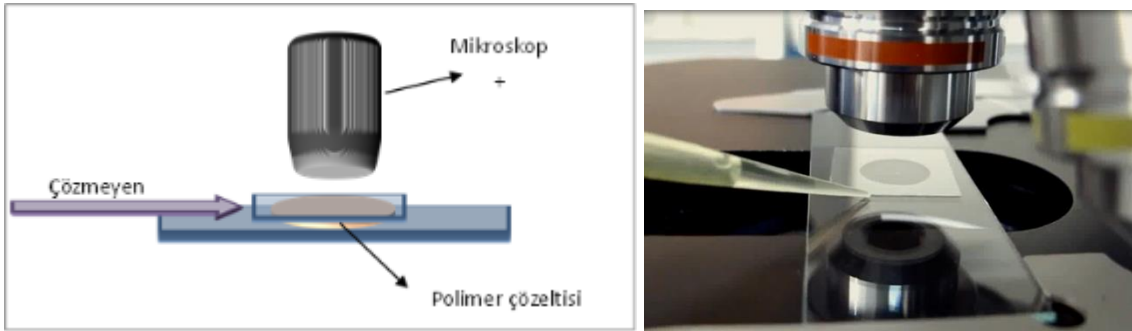
Polimer çözeltilerinin faz değişim kinetiğini incelemek için iki farklı yöntem kullanılmıştır: ışık geçirgenliği yöntemi ve faz değişim cephesinin mikroskop ile gözlemlenmesi. Işık geçirgenliği yönteminde polimer çözeltisi 250 μm kalınlığında, düz tabaka halinde cam levha üzerine dökülmüştür. Daha sonra bu cam levha, ışık kaynağı ve ışık ölçer arasına yerleştirilmiş

çözemeyen banyosuna batırılarak polimer çözeltisinin zamanla ışık geçirgenliği ölçülmüştür (Şekil 7). Çöken polimer çözeltisi faz değişimi sırasındaki opaklaşma hızı toplam (kümülatif) faz değişim hızı olarak ifade edilmiştir. Bu deney sırasında polimer çözeltisinin kesitinin tamamının ışık geçirgenliği ölçüldüğü için sonuçlar bir noktadaki değil, tüm kesit boyunca gerçekleşen faz değişiminden kaynaklanan opaklaşmayı yansıtmaktadır.



Şekil 7. Kümülatif faz değişim hızı ölçüm düzeneği

Faz değişim cephesinin, bir başka deyişle anlık faz değişim hızının gözlemlenmesi için kullanılan yöntem ise Şekil 8'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemde, bir damla polimer çözeltisi lam ile lamel arasına yerleştirildikten sonra çözeltinin bir yanından çözme banyosu verilerek polimer çözeltisinin opaklaşan bölgesinin kalınlığı mikroskopta (Zeiss Axioscope A.1) karanlık alan modunda incelenmektedir. Gözlemler sırasında faz değişim cephesinin yandan ortaya doğru ilerlediği görülmektedir. Belirli zaman aralıklarında faz değiştiren bölgenin kalınlığı ölçülerek cephenin ne hızda ilerlediği bulunmaktadır.



Şekil 8. Anlık faz değişim hızı ölçüm düzeneğinin şematik görünümü ve fotoğrafları

3.3. Membran karakterizasyonu

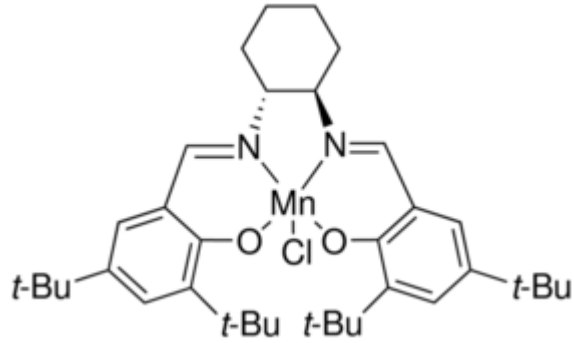
Membran morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (FEI NanoSEM 430, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) ve kristallliği X-Işını Kırınımı (Rigaku Ultima-IV XRD, ODTÜ Merkezi Laboratuvarı) incelenmiştir.

3.4. Membran performans testleri

Düz membranların performansı başlangıç olarak Amicon karıştırılmalı hücrelerde (5 bar basınca kadar ve çözücü olarak etanol ile), ardından yüksek basınçlı Sterlitrech HP4570 paslanmaz çelik hücrede (Şekil 9, tüm çözücüler ile) ölçülmüştür. Performans testlerinde önce saf çözücü geçirgenliği belirlenmiş, ardından seçilen model bileşenin tutulma oranı (*rejection*) ölçülmüştür. Kullanılan model bileşenlerden boyalar Tablo 3'te gösterilmektedir. Son olarak, potansiyel uygulamalara yönelik olarak bir homojen katalizör olan Jacobsen katalizörünün (Şekil 10) çözücünden ayrılma performansı incelenmiştir.

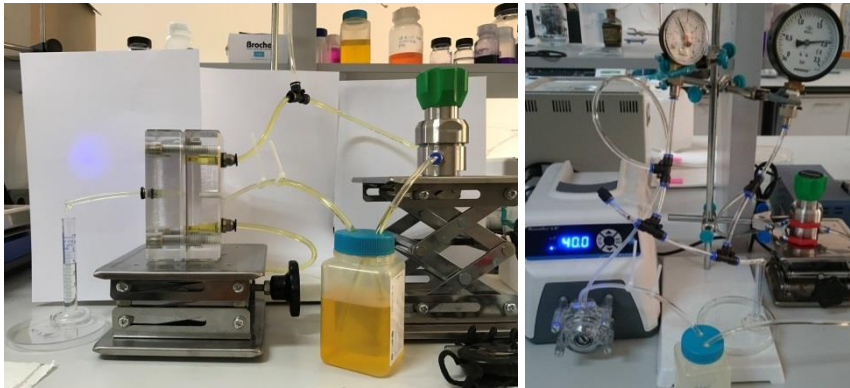


Şekil 9. Yüksek basınçlı karıştırılmalı hücre



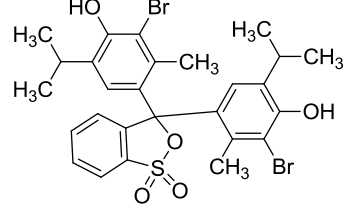
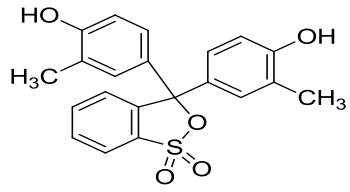
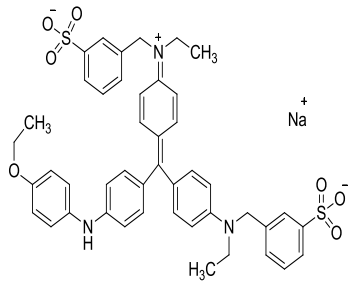
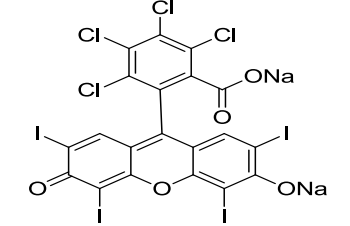
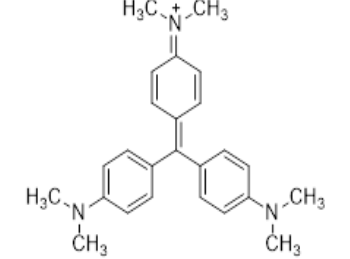
Şekil 10. Jacobsen katalizörü

Membranların performansı ayrıca çapraz akışlı sistemde de incelenmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Çapraz akışlı filtrasyon sistemi

Tablo 3. Model bileşen olarak kullanılan boyalar

| Boya | Yükü | Molar hacim, cm ³ /mol | Moleküler ağırlığı, Da | Moleküler yapısı |
|---------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------------------------|---|
| Bromotimol mavisi, BTB | Nötr | 253.1 | 624 |  |
| Krezol kırmızısı, CR | Nötr | 140.1 | 382 |  |
| Brilliant mavisi, BBR | Negatif | 421.3 | 824 |  |
| Bengal pembesi, RB | Negatif | 241.0 | 1017 |  |
| Kristal moru, CV | Pozitif | 253.7 | 407 |  |

Kovuklu elyaf membranların performans testleri ise Şekil 12’da gösterilen düzeneğe, paslanmaz çelik modüller içinde test edilmiştir. Tüm testlerde besleme, kalıntı ve süzüntü akımlarının çözünen derişimi UV-VIS Spektrofotometre (Schimadzu UV-1601) ile ölçülmüştür.



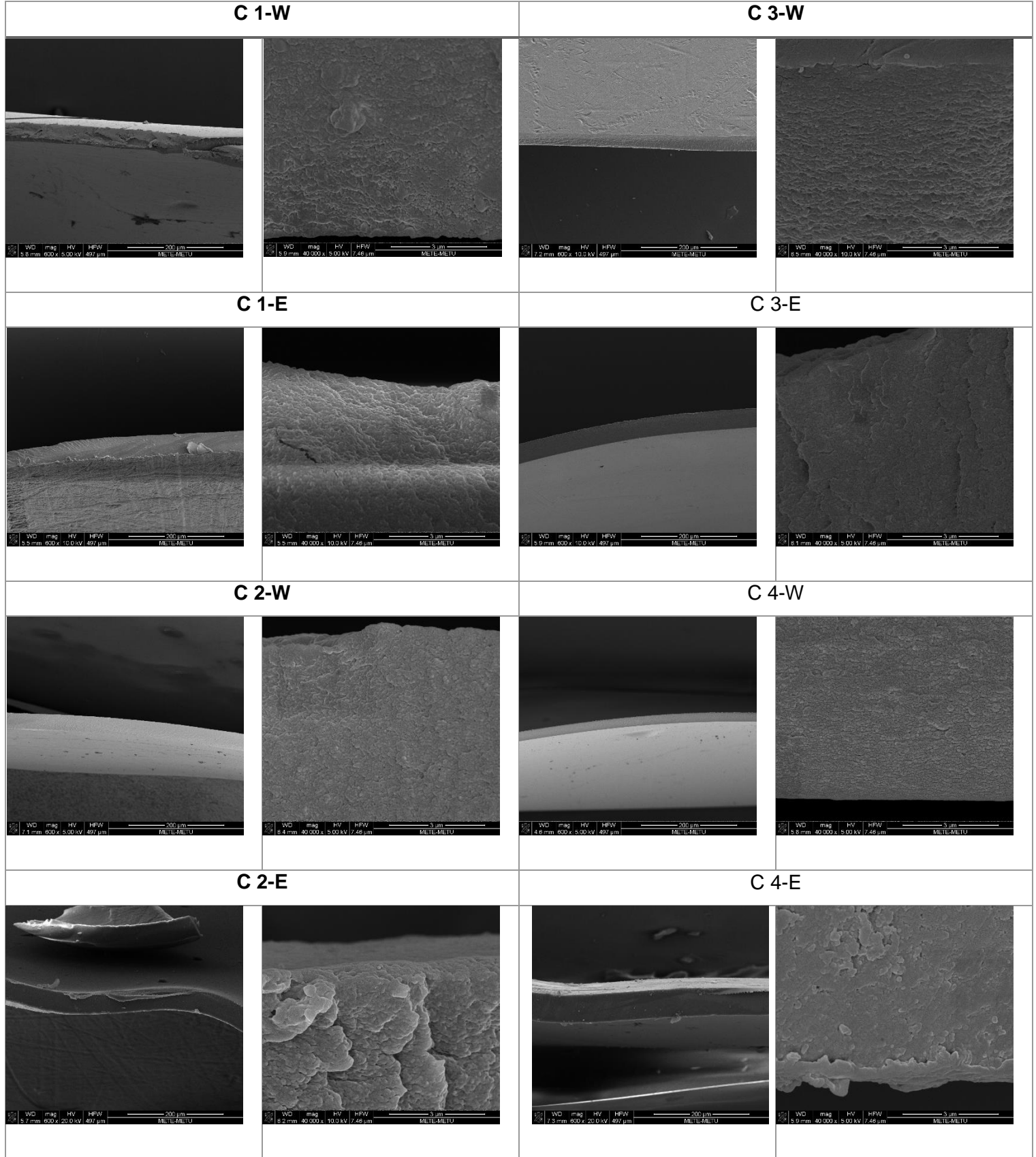
Şekil 12. Çapraz akışlı kovuklu elyaf membran test düzeneği ve modülün yakından görünümü

4. BULGULAR

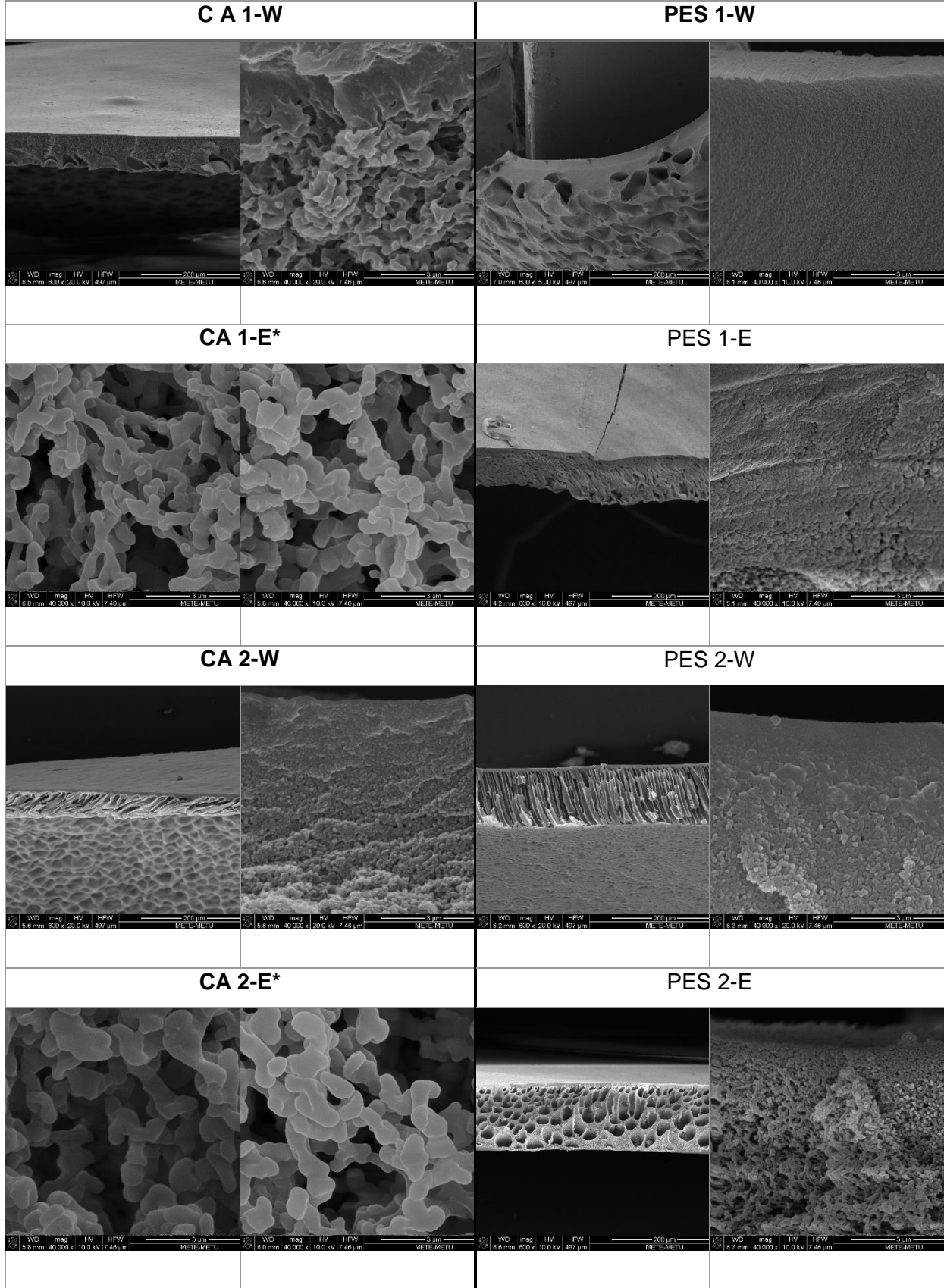
4.1. Selülozun çeşitli çözücü-çözmeyen sistemleri içinde faz değişim özelliklerinin incelenmesi

Proje kapsamında, selülozun yanısıra selüloz asetat ve PES, membranlarda görülen etkilerin ne kadar iyonik sıvının çözücü olmasından ne kadar selülozdan kaynaklandığına dair bir fikir edinmek için kullanılmıştır. Selüloz asetat, selüloz gibi kısmi kristal yapıda, selüloz'un bazı –OH gruplarının asetil grupları ile yer değiştirmiş halde bulunduğu bir polimerdir. PES ise yaygın olarak kullanılan bir membran polimeri olarak seçilmiş, amorf ve selüloz ile selüloz asetata kıyasla daha hidrofobik yapıdadır.

Membran morfolojileri incelendiğinde, selülozdan üretilen tüm membranların, çözücü sistemi ve çözmeyen ortamından bağımsız olarak sıkı, nodüler yapıda, gözeneksiz veya mikrogözenekli (IUPAC tanımıyla, 2 nm'den küçük gözeneklere sahip) oldukları görülmüştür (Şekil 13). Selüloz asetat ve PES'in sadece EMIMAc içinde hazırlanan çözeltilerinden ve suda çöktürülerek üretilen membranlarda daha gevşek bir kabuk tabaka gözlemlenmiş, etanolde çöktürülen membranların ise bir miktar daha büyük gözeneklere sahip olduğu görülmüştür. Selüloz asetat çözeltilerinin etanolde çöktürülmesi, membran özelliği göstermeyen çok büyük gözenekli, süngerimsi yapıda filmlerle sonuçlanmıştır (Şekil 14).

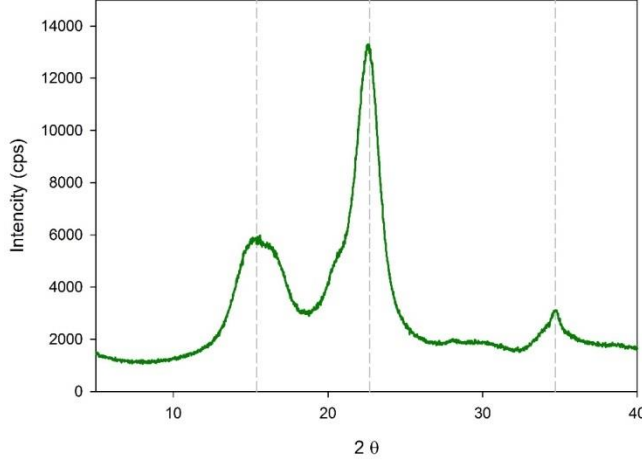


Şekil 13. Selüloz membranların SEM görüntüleri



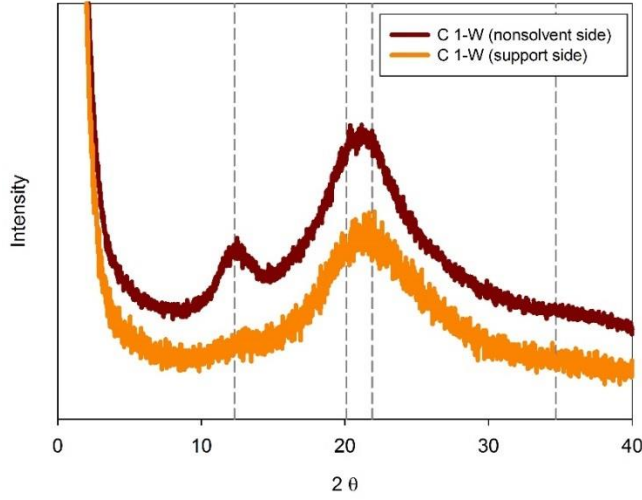
Şekil 14. Selüloz asetat ve PES membranların SEM görüntüleri

Şekil 15'te membran üretiminde kullanılan toz selülozun XRD deseni gösterilmektedir. 15.4°, 22.7° ve 34.7°'de görülen pikler Selüloz-I'in kristal yapısını işaret etmektedir [61].



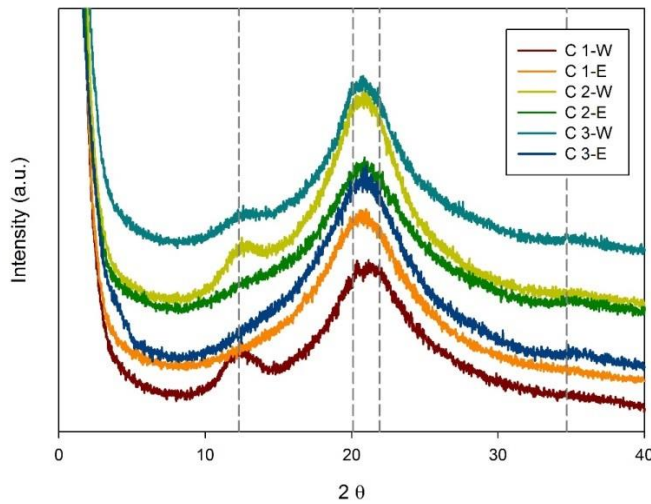
Şekil 15. Toz selülozun XRD deseni

C1, C2 ve C3 çözeltilerinden üretilen membranların da XRD analizi yapılmıştır. Ölçümler ilk önce C1-W membranının iki farklı yüzeyinden yapılmış, koagülasyon sırasında çözmeyen ortamına bakan yüzeyde kristalliğin daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 16). Bu, membranlarda SEM görüntülerinde gözenek yapısı gözlemlenememiş de olsa, asimetric bir yapıya işaret etmektedir. Bu gözlem üzerine tüm membranların çözmeyen ortamına bakan “kabuk” yüzeyleri incelenmiştir. C1, C2 ve C3 çözeltilerinden hazırlanan membranların XRD desenleri incelendiğinde %8’lik selüloz çözeltilerinde iyonik sıvı miktarı azaldıkça kristalliğin düştüğü, aynı çözeltiden hazırlanan membranlarda da suda koagülasyonun daha yüksek kristallikte membranlar oluşturduğu görülmüştür (Şekil 17).



Şekil 16. C1-W membranının alt ve üst yüzeyinin XRD desenleri

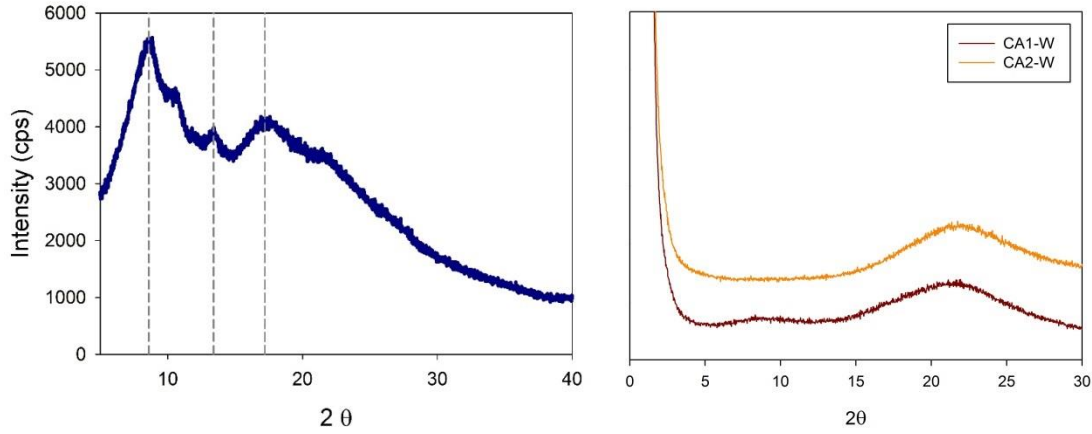
Membranlarda görülen kristal yapı, 20.1, 21.9 ve 12.3° civarında pikleri olan Selüloz-II yapısıdır. 20° civarında bir kambur amorf yapılarda da görüldüğü için kristallik derecesi temel olarak 12.3°'deki pike bakarak değerlendirilmiştir [62]. Çözünüp çöktürüldükten sonra kristallikte düşüş ve selüloz-I yapısından selüloz-II yapısına geçiş literatürde de selüloz ile yapılan neredeyse tüm çalışmalarda görülen bir durumdur [63,64]. İyonik sıvılı çözeltilerden elde edilen selüloz filmlerde daha yüksek kristallik de yine bu çalışmada kullanılan EMIMAc ve başka iyonik sıvılar ile gözlemlenmiştir [65,66,67].



Şekil 17. C1-W, C2-W, C3-W, C1-E, C2-E ve C3-E membranlarının XRD desenleri

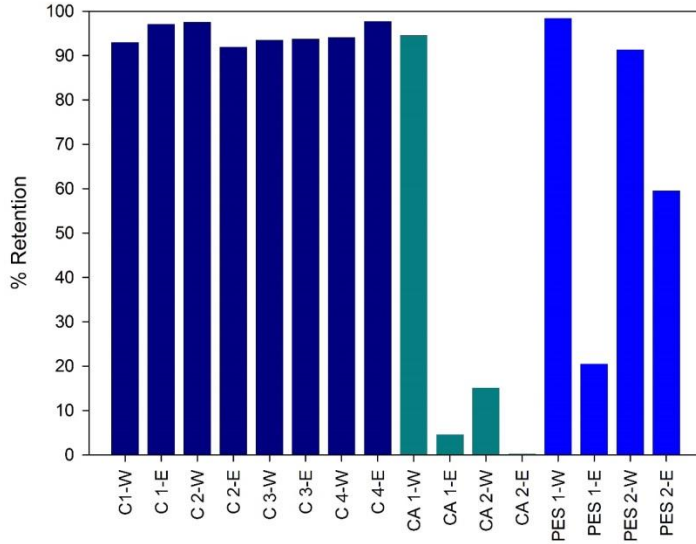
Şekil 18.a'da membran yapmakta kullanılan toz selüloz asetatın XRD deseni görülmektedir. 8.6°, 13.4° ve 17.2°'de görülen pikler tipik selüloz asetat kristal yapısını işaret etmektedir

[68]. Şekil 18.b'de ise CA1-W ve CA2-W membranlarının XRD desenleri gösterilmiştir. Selüloz asetat membranlarda da iyonik sıvı derişimi yüksek olan CA1 çözeltisinden üretilen membranda kristallik derecesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. İyonik sıvıların selüloz ve türevleri üzerindeki şablon etkisi literatürde de gözlemlenen, kristallığe etki etmesi beklenebilecek bir özelliktir [69].



Şekil 18. Toz selüloz asetat (solda) ve CA1-W ve CA2-W selüloz asetat membranların (sağda) XRD desenleri

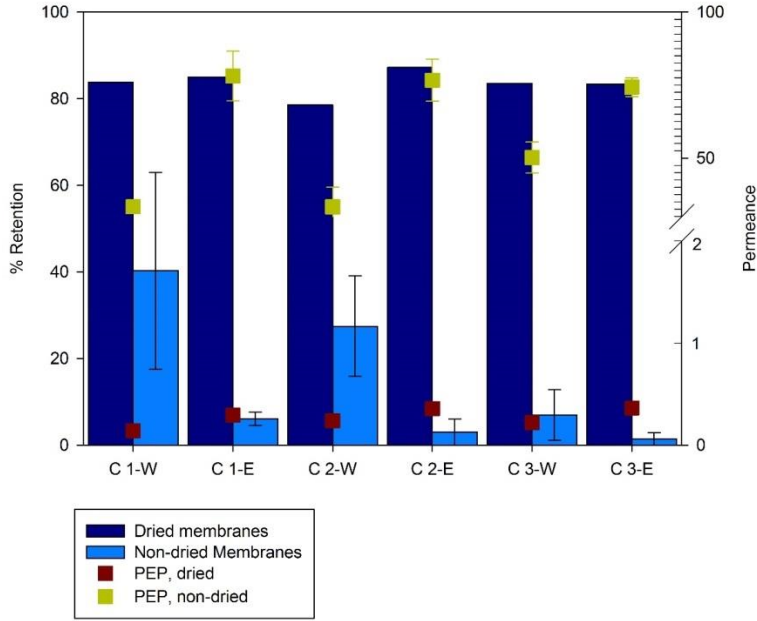
Membranların ayırma performansı saf çözücü (etanol ve su) geçirgenliği ve model çözünenlere karşı tutma oranı ölçülerek incelenmiştir. Şekil 19'da selüloz, selüloz asetat ve PES membranların mavi dekstran (20 kDa) tutma oranları gösterilmiştir. Bu testlerde kullanılan membranların tümü koagülasyonun ardından kurutulmuş membranlardır. Selüloz membranların tamamının ve iyonik sıvılı çözeltilerden elde edilen selüloz asetat ve PES membranların %90 üzerinde mavi dekstran tutma oranı olduğu görülmektedir. 1:2 EMIMAc:DMSO oranındaki çözücü sistemi ile hazırlanan ve suda çöktürülen selüloz asetat membranda (CA2-W) tutma oranı %30'lara düşmüş, etanolde çöktürülen her iki selüloz asetat membranda ise herhangi bir seçicilik görülmemiştir. Her iki durum da membranların SEM görüntülerinden anlaşılan morfolojileri ile uyumludur. PES membranlarda ise, suda çöktürülen her iki membranın da yüksek tutma oranı olduğu, çözücü olarak etanol kullanıldığında ise tutma oranlarının düştüğü görülmüştür. Bu da SEM görüntülerindeki gözenek boyutları ile uyumlu bulunmuştur.



Şekil 19. Membranların mavi dekstran tutma oranları

Selüloz membranlar bunun ardından etanol içinde bromotimol mavi çözeltilerinin filtrasyonunda test edilmiştir. Daha önce bahsedilen testlerde yapıldığı gibi kurutulmuş membranların yanında kurutulmadan etanolde saklanmış membranların da performansı incelenmiştir (Şekil 20). Kurutulmuş olan membranların tümü %80 ve üzeri bromotimol mavisini tutma oranı göstermiş, ancak membranlar kurutulmadığında tutma oranı C1-W çözeltisinden C3-W çözeltisine doğru azalmıştır. Etanolde çöktürülen membranların ise bromotimol mavisini tutmadığı görülmüştür. Kurutulan membranların geçirgenlikleri kurutulmayan membranlarınkine kıyasla 10 kat kadar daha düşük bulunmuştur. Bu duruma da bakılarak, kurutmanın membranlardaki mikrogözenekleri çöktürdüğü sonucuna varılabilir. Bu, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarında görülen ve nm boyutlarındaki gözeneklerdeki Laplace basıncının yüksekliğinden kaynaklanan bir durumdur [70-72]. Kurutulmadan önce bir miktar da olsa farklı gözenek boyutlarına sahip membranların tümünün kurutma ile gözeneklerinin kapanması, kurutulan membranların tamamında aynı seçiciliğin görülmesini açıklayabilir. Bunu destekleyen bir başka gözlem de, kurutulmadan önce etanolden çıkarılan membranların boyutlarının, kurutulup filtrasyon öncesi tekrar etanole sokulan membranların boyutlarından daha büyük olmasıdır. Bu gözlem, ıslak haldeyken var olan bazı gözeneklerin kurutmayla çöktüğüne ve membran tekrar çözücüye maruz kaldığında yeniden açılmadığına işaret etmektedir.

Kurutulmayan membranların bromotimol mavisini tutma oranlarındaki değişiklik göz önüne alındığında, kristallik derecesi düştükçe boya seçiciliğinin düştüğü sonucu çıkarılabilir.



Şekil 20. Kurutulmuş ve kurutulmamış selüloz membranların bromotimol mavisi tutma oranları ve etanol geçirgenlikleri

Faz değişimi ile membran üretiminde polimer-çözücü-çözmeyen sisteminin termodinamik özellikleri ve faz değişimi sırasındaki difüzyon hızları membran yapısını etkilemektedir. Bu proje kapsamında kullanılan polimer-çözücü-çözmeyen sistemlerinin termodinamik özellikleri çeşitli yaklaşımlarla incelenmiş ve kıyaslanmıştır. Bunlar Hansen çözünürlük parametreleri, ve polimer-çözücü ilişkisinin nitelendirilmesi için Dinamik Işık Saçılımı (DLS), ve polimer-çözmeyen ilişkisinin nitelendirilmesi için gözeneksiz polimer filmlerinin çözmeyende şişme oranıdır. Ayrıca polimer-çözücü-çözmeyen sistemlerinde çözeltilerin bulutlanma noktasında alabildikleri çözmeyen miktarı da, sistemin çözmeyene olan toleransını gösteren bir özellik olarak değerlendirilmiştir.

Polimer-çözücü ve polimer-çözmeyen ikililerinin RED değerleri Tablo 4'de verilmiştir. EMIMAc için çözünürlük parametreleri ve Ro değeri Nunes ve arkadaşlarının çalışmasından alınmış, bu çalışmada söz konusu değerler HSPip yazılımı ile hesaplanmıştır [73]. Diğer tüm değerler Hansen'in Çözünürlük Parametreleri el kitabından alınmıştır [60].

Tablo 4. Polimer-çözücü ve polimer-çözmeyen çiftlerinin RED değerleri

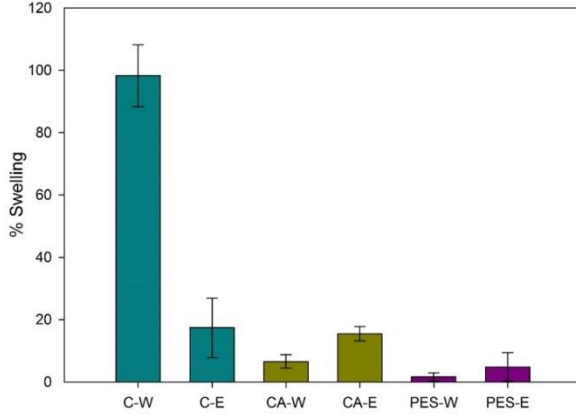
| Polimer-Çözücü | RED _{P-S} | Polimer-Çözmeyen | RED _{P-NS} |
|------------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| Selüloz-EMIMAc | 0.485 | Selüloz-Su | 1.224 |
| Selüloz-SS1* | 0.701 | Selüloz-Etanol | 1.024 |
| Selüloz-SS2** | 0.778 | | |
| Selüloz asetat-EMIMAc | 1.119 | Selüloz asetat-Su | 3.645 |
| Selüloz asetat-SS1* | 0.637 | Selüloz asetat-Etanol | 1.230 |
| Selüloz asetat-DMSO | 0.614 | | |
| PES-EMIMAc | 1.710 | PES-Su | 5.564 |
| PES-SS1 | 1.150 | PES-Etanol | 2.077 |
| PES-DMSO | 0.996 | | |

* SS1: 1:1 oranında EMIMAc:DMSO karışımı, ** SS2: 1:2 oranında EMIMAc:DMSO karışımı

RED değerlerine bakıldığında, selüloz için EMIMAc'ın DMSO-EMIMAc karışımlarından daha iyi bir çözücü olduğu söylenebilir. DMSO'nun tek başına selülozu çözmemesi, bu çıkarımı destekler niteliktedir. Selüloz asetat ve PES içinse EMIMAc çözücü-çözmeyen sınırındadır. Çözücüye DMSO eklendikçe, çözücü kuvvetinin daha iyi olduğu görülmektedir.

Çözmeyen olarak su ve etanol kıyaslandığında, selüloz için her ikisinin de çözücü-çözmeyen sınırında olduğu görülmektedir. Selüloz asetat ve PES için ise su daha iyi bir çözmeyendir.

Şişme testleri için gözeneksiz selüloz asetat filmler selüloz asetat – aseton çözeltilerinden, PES filmler ise PES-n-metilpirolidon çözeltilerinden çözücü buharlaştırma yoluyla elde edilmiştir. Selüloz tamamen buharlaştırılabilecek bir çözeltide çözünmediği için, şişme testlerinde C1-W membranı kullanılmıştır. Filmler öncelikle vakumda kurutularak kuru ağırlıkları tartılmış, ardından çözücü içinde bekletilmiş ve gün aşırı çözücünden çıkarıp, yüzeyleri silinip ıslak halde tartılmıştır. Islak ağırlığın sabitlendiği vakte (tipik olarak 3-4 gün) kadar bu devam ettirilmiş, filmlerin tuttuğu çözücü miktarının kuru film ağırlığına oranı şişme oranı olarak ifade edilmiştir (Şekil 21).

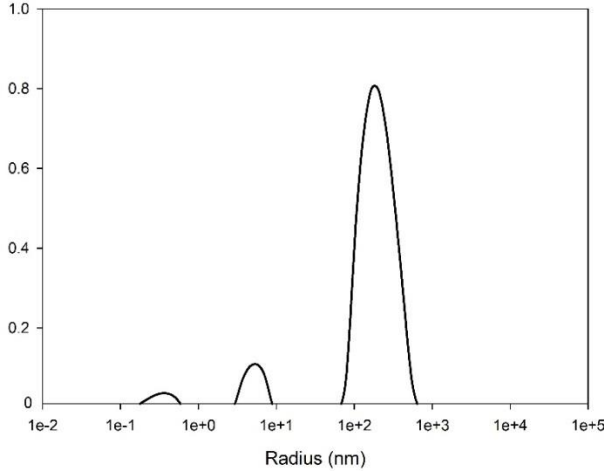


Şekil 21. Selüloz, selüloz asetat ve PES'in su ve etanolde şişme yüzdeleri

Bu testler sonucunda, suyun selülozu etanole kıyasla beş kattan daha fazla şişirdiği, dolayısıyla etanolün selüloz için daha güçlü bir çözmeyen olmasının beklendiği ortaya çıkmıştır. Çözünürlük parametrelerinin tahmin edemediği bu durumun, hidrojen bağı yapan sistemleri modellemekteki belirsizliklerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Selüloz asetat ve PES için ise çözmeyenler arasındaki fark çok fazla olmamakla birlikte, etanolün her iki polimeri de sudan daha fazla şişirdiği, dolayısıyla daha zayıf nitelikte bir çözmeyen olduğu söylenebilir. Bu, çözünürlük parametrelerinin de yansıttığı bir durumdur. Bunun yanında, bekleneceği gibi, su ile şişme oranlarının polimerlerin hidrofilikliği arttıkça arttığı görülmektedir.

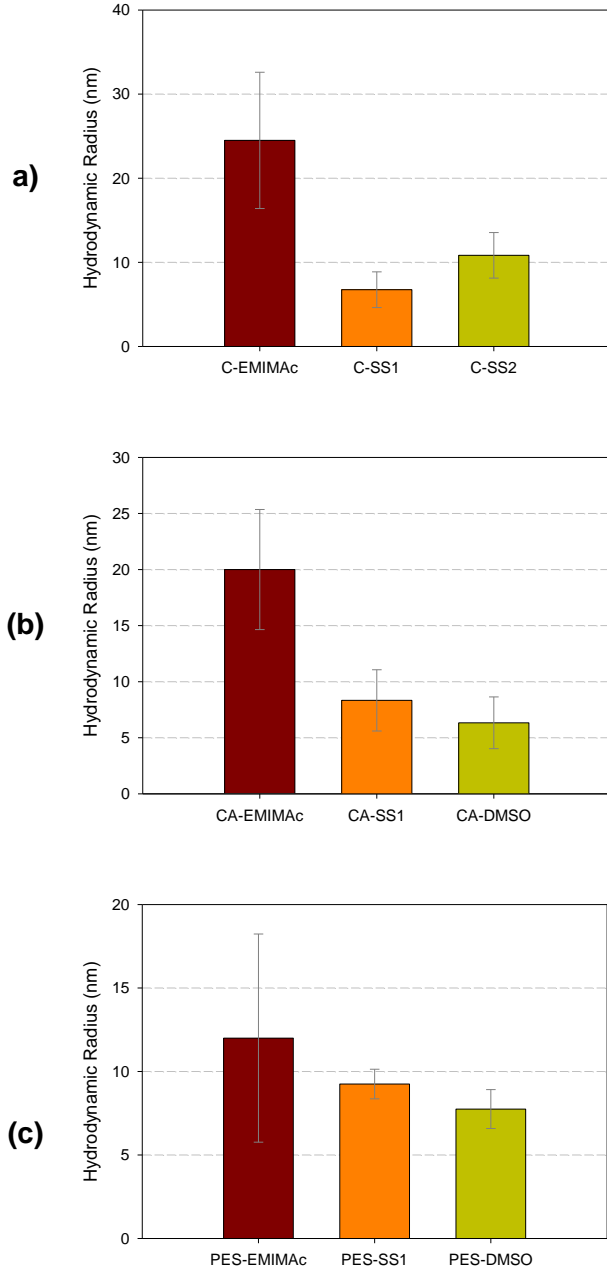
Seyreltik polimer çözeltilerinde, polimer zincirlerinin boyutu iyi çözücü, teta çözücüsü ve kötü çözücüde sırasıyla azalmaktadır [74-76]. Kütlece % 0.1'lik polimer çözeltileri çalışmada kullanılan çözücüler içinde çözülerek, Dinamik Işık Saçılım ile polimerlerin hidrodinamik yarıçapı ölçülmüştür. Ölçüm öncesi örnekler 300-meş filtreden geçirilerek ölçüm kuvvetlerine konmuştur.

Z-ortalama hidrodinamik yarıçapların ölçümünde hemen hemen bütün çözeltilerde birden fazla maksimum veren dağılımlar ortaya çıkmıştır. Bunların bir örneği (selüloz asetat-DMSO) Şekil 22'da verilmiştir. Ölçümlerde 1nm'den küçük olarak hesaplanan pikler fiziksel anlamı olmadığı için, 500 nm'den büyük olarak hesaplananlar da toz vb. etkilere kaynaklanması daha olası olduğu için dikkate alınmamıştır.



Şekil 22. Örnek hidrodinamik yarıçap dağılımı

Ölçümlerde 5-20 nm arasında bulunan yarıçaplar tek polimer zinciri boyutlarına, 100 - 500 nm arasında görülen yarıçaplar ise topaklanmış polimerlere atfedilmiştir. Çözücü kuvveti ile ilgili bilginin tek polimer zinciri yarıçapına denk gelen boyut aralığından alınması daha doğru bulunmuştur [77]. Bu verilere bakıldığında, selüloz yarıçapının EMIMAc'da DMSO ile karışımlarından daha büyük olduğu, dolayısıyla EMIMAc'ın DMSO'lu karışımlarına göre selüloz için daha iyi bir çözücü olduğu görülmektedir. Aynı durum selüloz asetat için de geçerli olup, PES için ölçüm hassasiyeti içinde üç çözücü arasında bir fark görülmemektedir. Selüloz asetat ve PES için bu ölçümler çözünürlük parametrelerinin tahmin ettiği yönde değildir. Bu durumun çözünürlük parametrelerinin özellikle hidrojen bağlı sistemlerde etkileşimleri öngörmekte eksik kalmasından, veya hidrodinamik yarıçap ölçümlerinin, literatürde bu amaçla kullanımları bulunsa da, çözücü kuvvetini belirlemekte yeterince hassas bir yöntem olmamasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 23. Selüloz (a), selüloz asetat (b) ve PES'in (c) üç çözücünde ölçülen hidrodinamik yarıçapları

Tablo 5'te selüloz, selüloz asetat ve PES çözeltilerinin su ve etanol ile bulutlanma noktaları gösterilmektedir.

Tablo 5. Çözeltilerin 23°C'de ölçülen bulutlanma noktaları

| Çözelti | Su (kütlece %) | Su (mol çözmeyen / g polimer) | Etanol (kütlece %) | Etanol (mol çözmeyen / g polimer) |
|---------|-------------------|-------------------------------------|-----------------------|---|
| C 1 | 9.15 ± 0.39 | 0.063 | 18.25 ± 0.15 | 0.050 |
| C 2 | 6.05 ± 0.15 | 0.042 | 13.08 ± 0.95 | 0.035 |
| C 3 | 4.15 ± 0.15 | 0.029 | 6.79 ± 0.24 | 0.018 |
| C 4 | 2.65 ± 0.05 | 0.014 | 5.21 ± 0.22 | 0.014 |
| CA 1 | 7.50 ± 0.50 | 0.052 | 36.35 ± 1.25 | 0.099 |
| CA 2 | 8.40 ± 0.10 | 0.058 | 44.0 ± 1.0 | 0.119 |
| PES 1 | 1.55 ± 0.55 | 0.011 | 21.65 ± 0.75 | 0.059 |
| PES 2 | 1.95 ± 0.15 | 0.013 | 15.85 ± 0.65 | 0.051 |

Bütün polimerler için etanol ile bulutlanma noktaları (kütlece % çözmeyen olarak) suyla olanlara kıyasla daha yüksektir, ancak selüloz için bu fark diğer polimerlere kıyasla daha azdır. Kıyaslama bulutlanma noktasında polimer başına kaç çözmeyen molekülü gerektiği şeklinde yapıldığındaysa, selüloz için bu durum tersine dönmektedir. Bunun yanında, suyun selülozla hidrojen bağı yapabilme kapasitesinin etanole kıyasla daha yüksek oluşu ve çözmeyen içinde şişme testlerinde suyun selülozu etanolden çok daha fazla şişirmesine bakarak, suyun selüloz için etanolden daha zayıf bir çözmeyen olduğu kesindir denilebilir. Selüloz asetat ve PES için ise şişme testleri, bulutlanma noktası ölçümleri ve çözünürlük parametreleri uyumlu bir şekilde suyun daha kuvvetli çözmeyen olduğuna işaret etmektedir.

Bulutlanma noktalarına bakıldığında, selüloz çözeltileri için DMSO'lu çözücülerin daha zayıf çözücü oldukları, selüloz asetat ve PES içinse daha kuvvetli çözücü oldukları görülmektedir, ki bu durum çözünürlük parametreleri ile de tahmin edilebilmektedir.

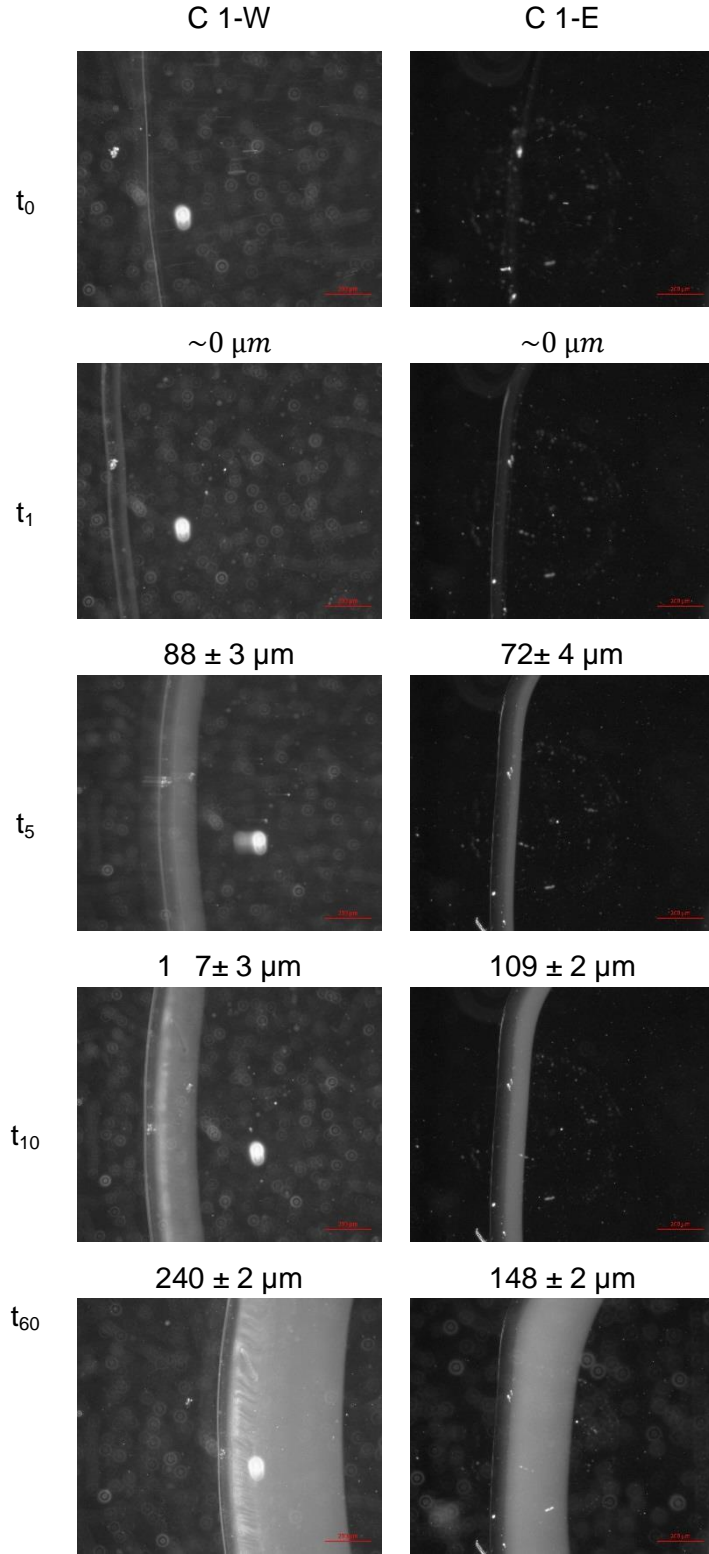
Bütün sonuçlar birlikte göz önüne alındığında, sistem termodinamiği açısından şişme testleri, bulutlanma noktası testleri ve çözünürlük parametrelerinin uyumlu çıkarımlara işaret ettiği, ancak dinamik ışık saçılımı ile ölçülen hidrodinamik yarıçapların hassasiyetinin ve yorumlanmasının daha kritik değerlendirilmesi gerektiği söylenebilir.

Faz değişimi yöntemiyle membran üretiminde çözücünün çözmeyen içindeki ve çözmeyen çözücü içindeki difüzyon hızlarının oranı oluşan membran morfolojisinde önemli bir etkindir. Faz değişiminin gerçekleşme hızı iki yöntemle incelenmiştir. Bunlardan ilki mikroskop altında bulutlanma noktasını geçerek opaklaşan bölgenin (faz değişim cephesi) zamanla ilerleme hızının ölçümü, ikincisi ise tüm polimer çözeltisi kesitinin zamanla opaklaşma hızının ölçüldüğü kümülatif faz değişim hızı incelemeleridir.

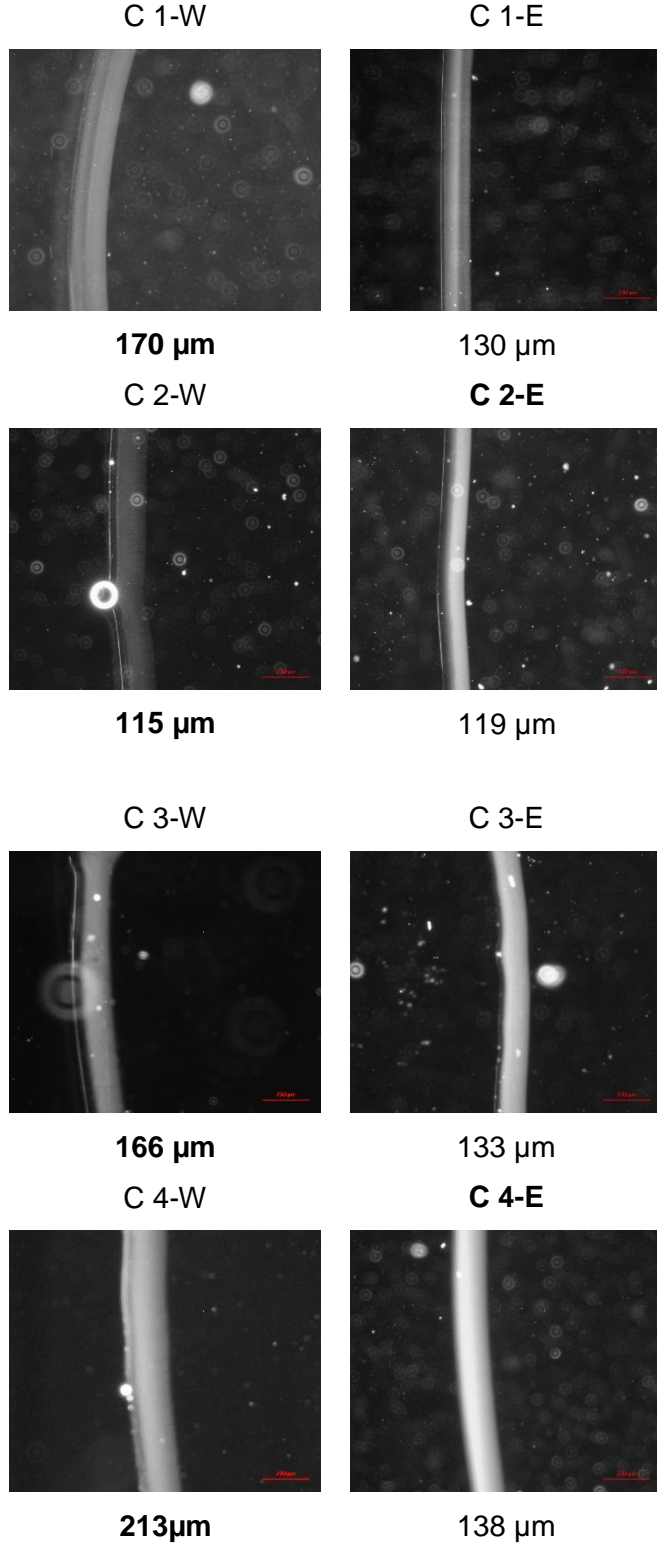
Polimer çözeltilerinin çözmeyen ile temasında faz değişim cephesinin ilerleme hızı, bir damla polimer çözeltisi lam ile lamel arasına sıkıştırılıp, ardından çözmeyen lam ile lamel arasına enjekte edilip bölge mikroskop altında incelenerek ölçülmüştür. Ölçümler “karanlık alan” modunda video çekilerek yapılmış, çözelti ile çözmeyen temas anı 0. saniye olarak alınarak, ilk 10 saniyede her saniye, ardından her 10 saniyede bir olmak üzere, opak bölgenin kalınlığı ImageJ programı ile ölçülmüştür.

Görüntüler incelendiğinde, etanol çözmeyen olduğunda gözlemlenen faz değişim hızının suya kıyasla daha düşük olduğu söylenebilir. Tüm membranlarda çözüme yakın tarafta opaklığı daha az bir bölge bulunmakta, belli bir kalınlıktan sonra opaklık artmaktadır. Bunun membranların asimetrik yapısında, bir kalınlıktan sonra gözenek büyüklüğünün arttığı, hatta makroboşlukların oluştuğu, bu büyük gözenekli yapının da ışığı daha fazla kırmasından dolayı daha opak görüldüğü şeklinde yorumlanması mümkündür.

Şekil 25’te görüldüğü üzere, tüm selüloz çözeltilerinde etanoldeki faz değişim hızı sudakinden daha yavaştır. Bu, etanolün suya oranla daha büyük bir molekül oluşu ve dolayısıyla aynı ortam içindeki difüzyon katsayısının daha yavaş oluşu ile açıklanabilir [78]. Selüloz çözeltileri arasında ise bir fark görünmemektedir. Çözücünün viskozitesinin DMSO eklenmesi ile onda bir mertebesinde düştüğü, bunun da çözmeyen çözücü içindeki difüzyon hızını artırarak faz değişimini hızlandıracağı beklenebilir. Ancak, gözlemler bu beklenti ile uyuşmamıştır. Bu durum, iyonik sıvı sistemlerde difüzyon katsayısının basit çözücülerin aksine sadece hidrodinamik etkilerle açıklanamayabileceğini düşündürmektedir. Literatürde iyonik sıvılarda su difüzyonu üzerine yapılan teorik ve deneysel çalışmalar da bunu desteklemektedir [79]. İyonik sıvılarda hidrojen bağı yapabilen çözmeyenlerin difüzyonunda sadece difüzyonla ilerlenen ortamın viskozitesi değil, çözücü ve çözmeyen arasındaki diğer etkileşimlerin de etkili olabileceği beklenebilir. Bu da, farklı viskoziteye sahip çözücüler içindeki çözeltilerde faz değişim hızlarında bir fark olmamasını açıklayabilir.

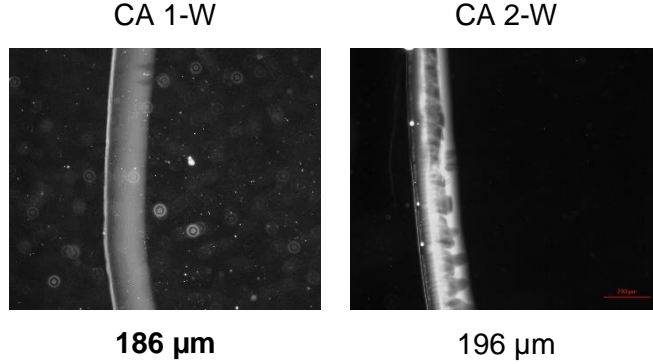


Şekil 24. C1 çözeltisinin su ve etanol ile faz değişim hızı. 0, 1, 5, 10 ve 60 . saniyedeki görüntüler



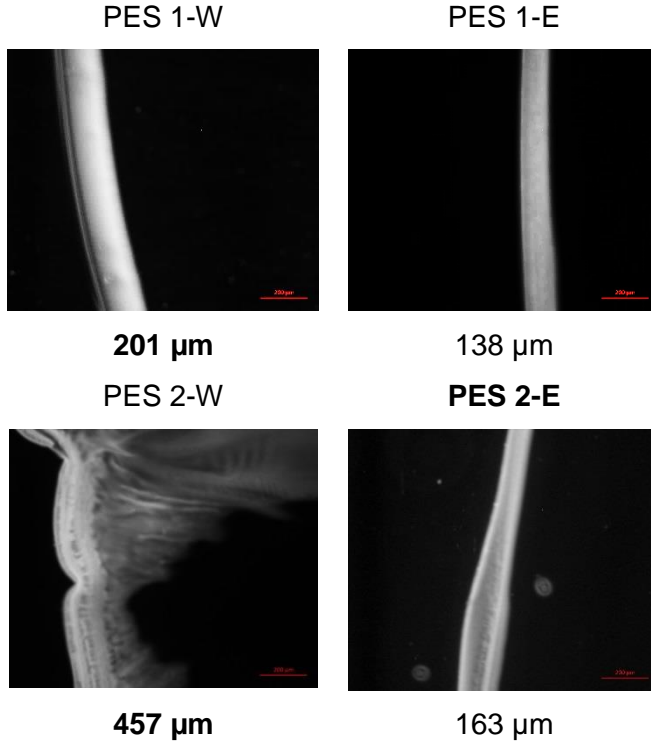
Şekil 25. C1, C2, C3 ve C4 çözeltilerinin su ve etanolde 5. saniyedeki faz değişim cephesi görüntüleri

Selüloz asetat çözeltileri, etanolde gevşek yapıda membranlar oluşturdıkları gibi, faz değişim cephesi hızları da gözlemlenememiştir. Bu durum, etanolün selüloz asetat için zayıf bir çözmeyen oluşu ile açıklanabilir. Çözmeyen su olduğunda ise, faz değişim cephesi ilerleme hızlarının benzer olduğu görülmüştür (Şekil 26).



Şekil 26. CA1 ve CA2 çözeltilerinin 5. dakikadaki faz değişim cephesi görüntüsü

CA2-W membranının faz değişim cephesi ve öncesinin görüntüsünde SEM görüntülerinde de gözlemlenen makroboşluklar görülebilmektedir. Yine SEM görüntülerinde de olduğu gibi CA1-W membranında bu makroboşluklar çok daha azdır ve çözmeyen ile oluşan arayüzeyin daha ilerisinde başlamaktadır.



Şekil 27. PES1 ve PES2 çözeltilerinin su ve etanolde 5. dakikadaki faz değişim cephesi görüntüleri

PES çözeltilerinin faz değişim hızı da diğer iki polimer gibi etanolde daha yavaştır. PES-2 çözeltisinde makroboşluklar yoğun olarak gözlemlenmiş, PES-1 çözeltisinde ise SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi makroboşluk oluşumu daha az ve geç olmuştur (Şekil 27).

Strathmann vd. [80], faz değişim cephesinin ilerleme hızını çözmeyenin oluşan membran yapısının dolambaçlı gözenek hattı içindeki çözücü içinde difüzyonu ile şu şekilde ilintilendirmiştir.

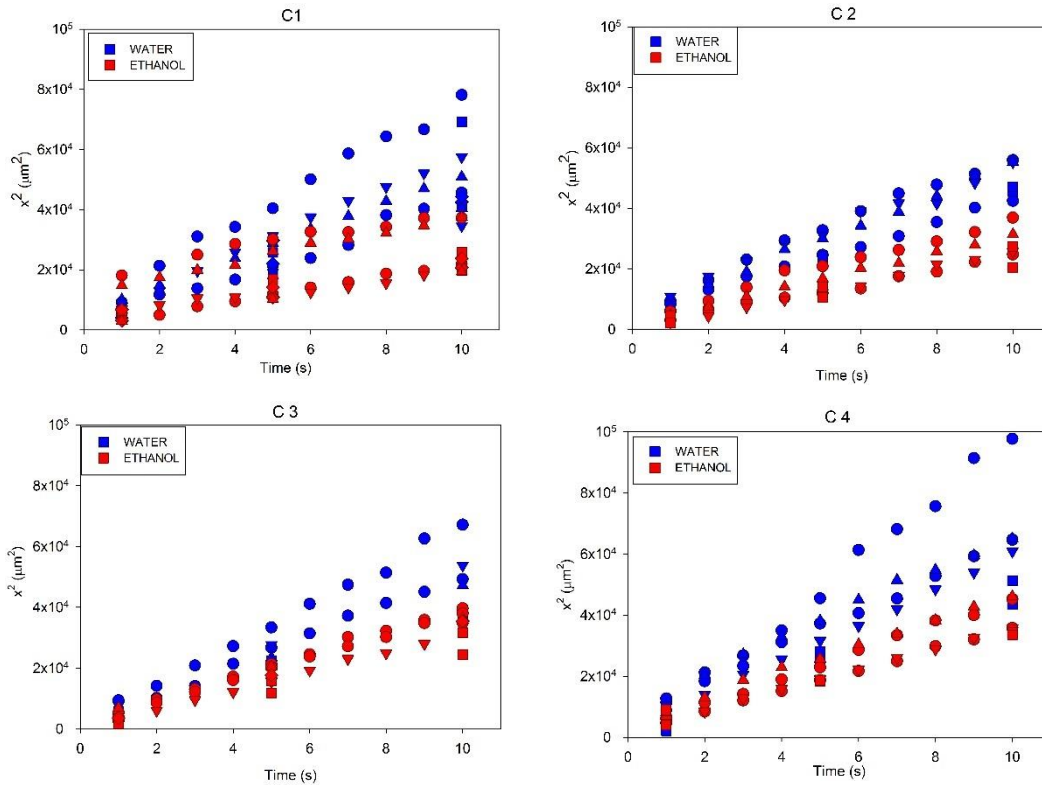
$$J_{NS} \cong \frac{D_{NS/S}(\rho_{NS} - \rho_{CP})}{X\tau/\varepsilon} \cong \frac{(\rho_{NS} + \rho_{CP})}{2} \cdot \frac{dX}{dt}$$

Bu bağıntıda, J_{NS} çözmeyenin çözeltiliye doğru akısını, $D_{NS/S}$ çözmeyenin çözücü içindeki difüzyon katsayısını, ρ_{NS} saf çözmeyenin derişimini, ρ_{CP} çözmeyenin çözeltinin bulutlanma noktasındaki derişimini, X faz değiştirmiş (opaklaşmış) bölgenin kalınlığını, τ opaklaşan bölgedeki gözeneklerin dolambaçlılığını (*tortuosity*), ε opaklaşan bölgenin gözenekliliğini (*porosity*), t ise zamanı belirtmektedir. Eşitliklerdeki ikinci terim, Fick kanununun doğrusal bir derişim gradyeni varsayılarak yazılmış halidir. X uzunluğu boyunca, çözmeyen derişiminin,

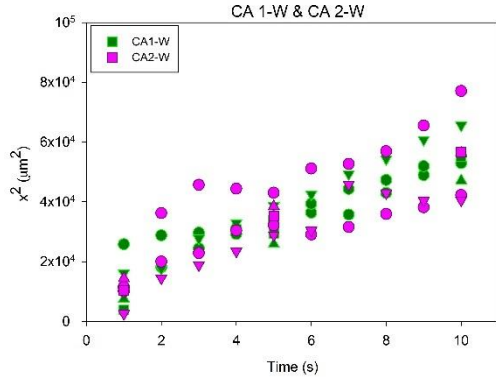
çözmeyen-oluşmuş membran arayüzeyinde saf çözmeyen derişimine, faz değişim cephesinde ise çözelti içindeki bulutlanma noktasında bulunan kadar çözmeyen derişimine eşit olduğu varsayılmıştır. X_t , bu derişim farkının etken olduğu yol uzunluğunu ifade etmekte, ε terimi ise akı terimindeki alanı çözmeyenin difüzyonuna açık olan gözenek alanına çevirmek için bulunan gözeneklilik değeridir. Eşitliklerdeki son terim, akının hız olarak ifadesidir. Bu eşitlikler X , zamana (t) karşı gelecek şekilde düzenlendiğinde şu ifade elde edilmektedir:

$$X^2 = \frac{4D_{NS/S\varepsilon}}{\tau} \cdot \frac{(\rho_{NS} - \rho_{CP})}{(\rho_{NS} + \rho_{CP})} \cdot t$$

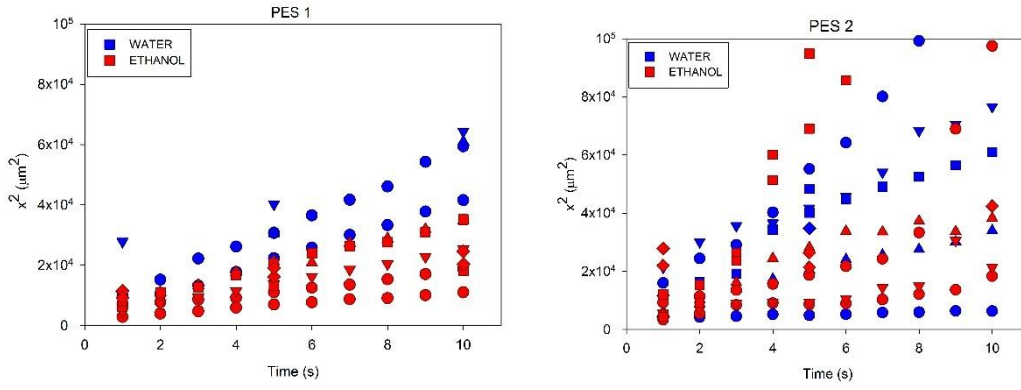
Literatürde faz değişim kinetiğinin mikroskoplara incelendiği çalışmalarda, bahsedilen bu ifadede, $\rho_{CP} \ll \rho_{NS}$ varsayımı yapılarak, ve ε/τ değerinin de farklı membranlarda benzer değerler alacağı varsayılarak X^2 'nin zamana karşı grafiğinin eğiminin difüzyon katsayısına orantılı bir değer olacağı düşünölmüştür. Aynı varsayımila, bu çalışmada elde edilen veriler incelendiğinde selüloz, selüloz asetat ve PES için sırasıyla Şekil 28, 29 ve 30'daki sonuçlar elde edilmiş, grafiklerin eğimi D'_{eff} olarak Şekil 31'de gösterilmiştir.



Şekil 28. Selüloz çözeltilerinin faz değişim sephesi ilerleme hızı

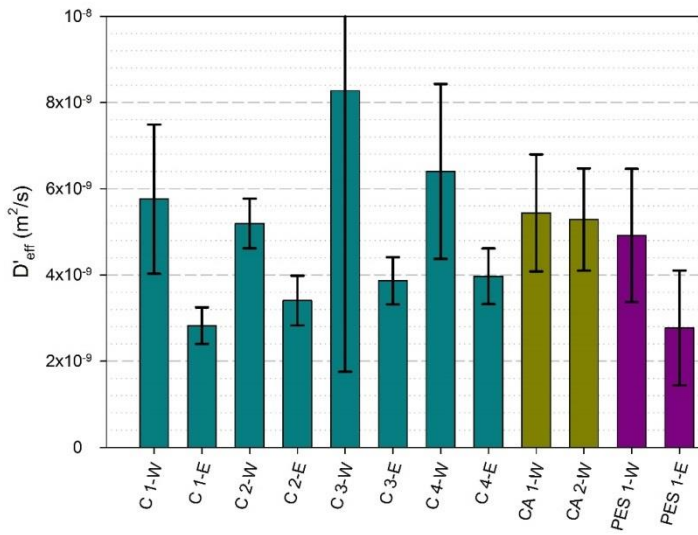


Şekil 29. Selüloz asetat çözeltilerinin faz değişim sephesi ilerleme hızı



Şekil 30. PES çözeltilerinin faz değişim sephesi ilerleme hızı

Etanolde faz değişimin daha yavaş olduğu, bu verilerden de anlaşılmakta, ancak farklı viskozitedeki çözeltilerin faz değişim hızı arasında bir fark olmadığı görülmektedir.



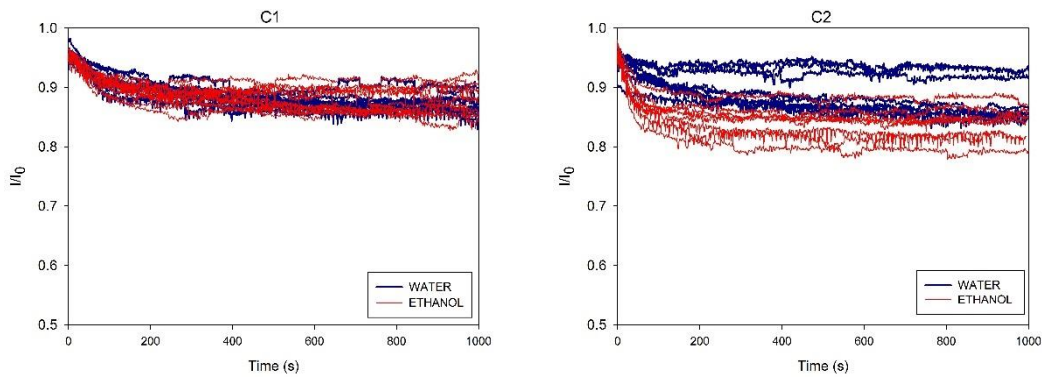
Şekil 31. Selüloz, selüloz asetat ve PES çözeltilerin faz değişim cephesi ilerleme hızından ölçülen efektif difüzyon katsayısı, D'_{eff} değerleri

Difüzyon katsayısının çözmeyen boyutuna ve çözücü viskozitesine bağlı olan değeri bir ilk yaklaşım olarak Wilke-Chang denkliğinden hesaplanmıştır. Ölçülen D'_{eff} değerlerinin hesaplananlardan en az 10 kat mertebesinde daha yüksek olması, iyonik sıvılı sistemlerde difüzyonun hidrodinamik etkenlerden türetilen Wilke-Chang gibi bağıntılardan başka bağıntılarla yönetilmesiyle açıklanabilir. Bunun yanında, çözmeyenin çözücü içindeki difüzyonunun yanında çözücünün de çözmeyen içinde difüzyonu söz konusu olduğundan gözlemlenen hız bir bağıl hız niteliğindedir.

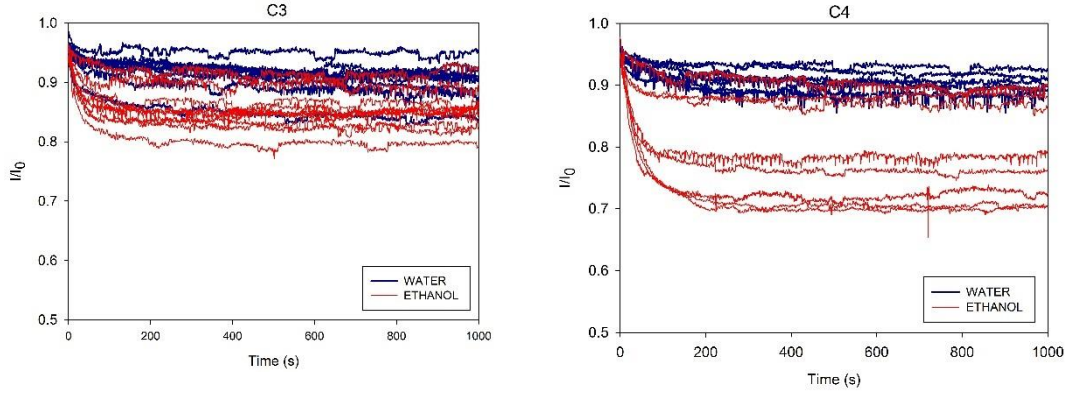
Tablo 6. Wilke-Chang denkleminde hesaplanan, su ve etanolün kullanılan üç çözücü sistemindeki difüzyon katsayısı değerleri

| | $D_{Wilke-Chang} (Su) (m^2/s)$ | $D_{Wilke-Chang} (Etanol) (m^2/s)$ |
|---------------|--------------------------------|------------------------------------|
| EMIMAc | 5.05×10^{-11} | 2.52×10^{-11} |
| SS1 | 4.06×10^{-10} | 2.03×10^{-10} |
| SS2 | 6.35×10^{-10} | 3.17×10^{-10} |

Literatürde faz değişim hızının ölçülmesinde kullanılan ikinci bir yöntem de belli bir kalınlıkta cam üzerine dökülen polimer çözeltisinin opaklaşma hızını çözeltiden geçen ışık şiddetindeki azalma ile ilintilendirmektedir [81]. Bu yöntem, tüm kesitteki opaklaşmayı tek bir opaklık değeri olarak ölçtüğü için “kümülatif” bir faz değişim hızı olarak değerlendirilmektedir. Zamana karşı alınan ışık şiddeti ölçümleri, başlangıçtaki ışık şiddetine bölünerek I/I_0 değerleri elde edilmiş, bunların zamana karşı ilerlemeleri Şekil 32-35'te gösterilmiştir.



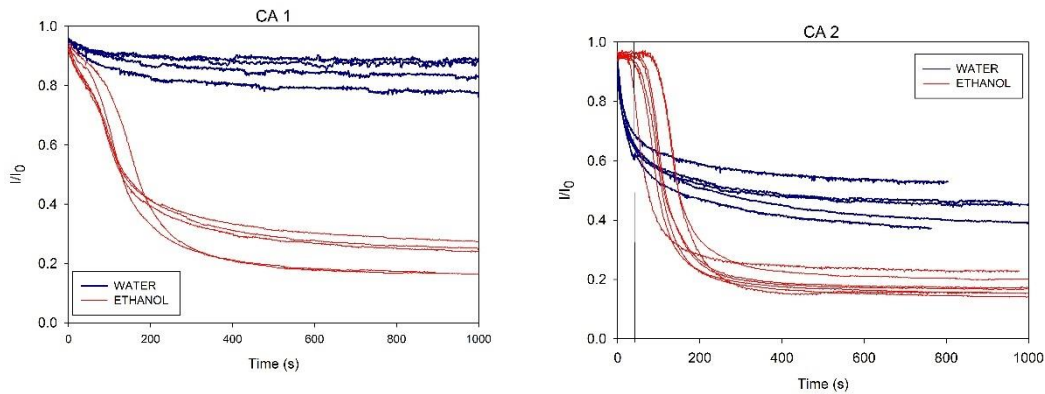
Şekil 32. C1 ve C2 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları



Şekil 33. C3 ve C4 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları

Selüloz çözeltilerinin hepsinde, I/I_0 değeri $t=0$ anından itibaren düşmeye başlamakta, bir başka deyişle bir gecikme zamanı (*delay time*) bulunmamaktadır. C1 hariç diğer çözeltilerde, kümülatif faz değişim hızı olarak nitelendirilen, zamana karşı I/I_0 grafiğinin başlangıçtaki eğimi, etanolde koagülasyon durumunda daha yüksektir. Sonuçta ulaşılan opaklık değerleri de etanolde koagüle edilen membranlarda daha yüksektir (sonuçtaki I/I_0 değeri daha düşüktür).

Selüloz asetat çözeltilerinde ise, etanolde koagülasyon bir gecikme zamanı sonrası başlamış, sonuçta ulaşılan I/I_0 değerleri ise çok düşük olmuştur. Bu membranların epeyce opak oldukları anlamına gelmektedir. Bu durum SEM görüntüleri ve diğer verilerle birlikte ele alındığında, etanolün zayıf bir çözmeyen oluşu ve elde edilen membranların çok büyük gözenekleri oluşu ile açıklanabilir. Büyük gözenekler daha fazla ışık kırılması ve dolayısıyla daha fazla opaklık olarak kendini göstermektedir.

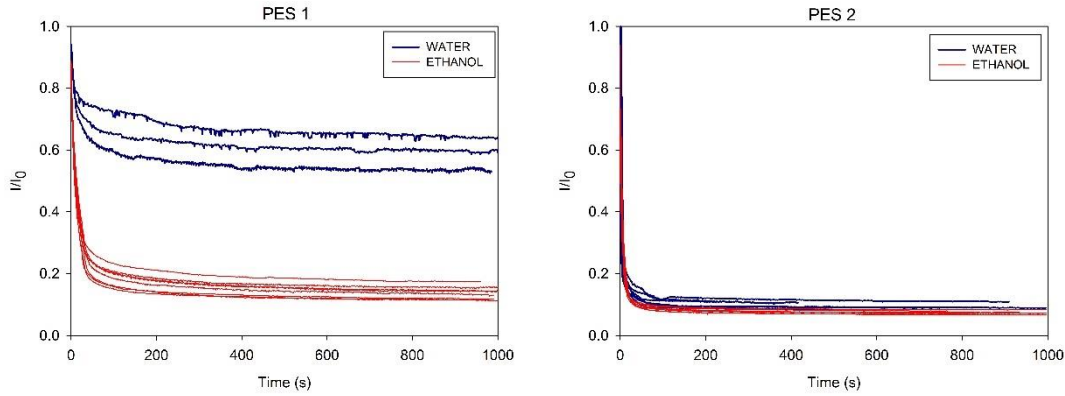


Şekil 34. CA1 ve CA2 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları

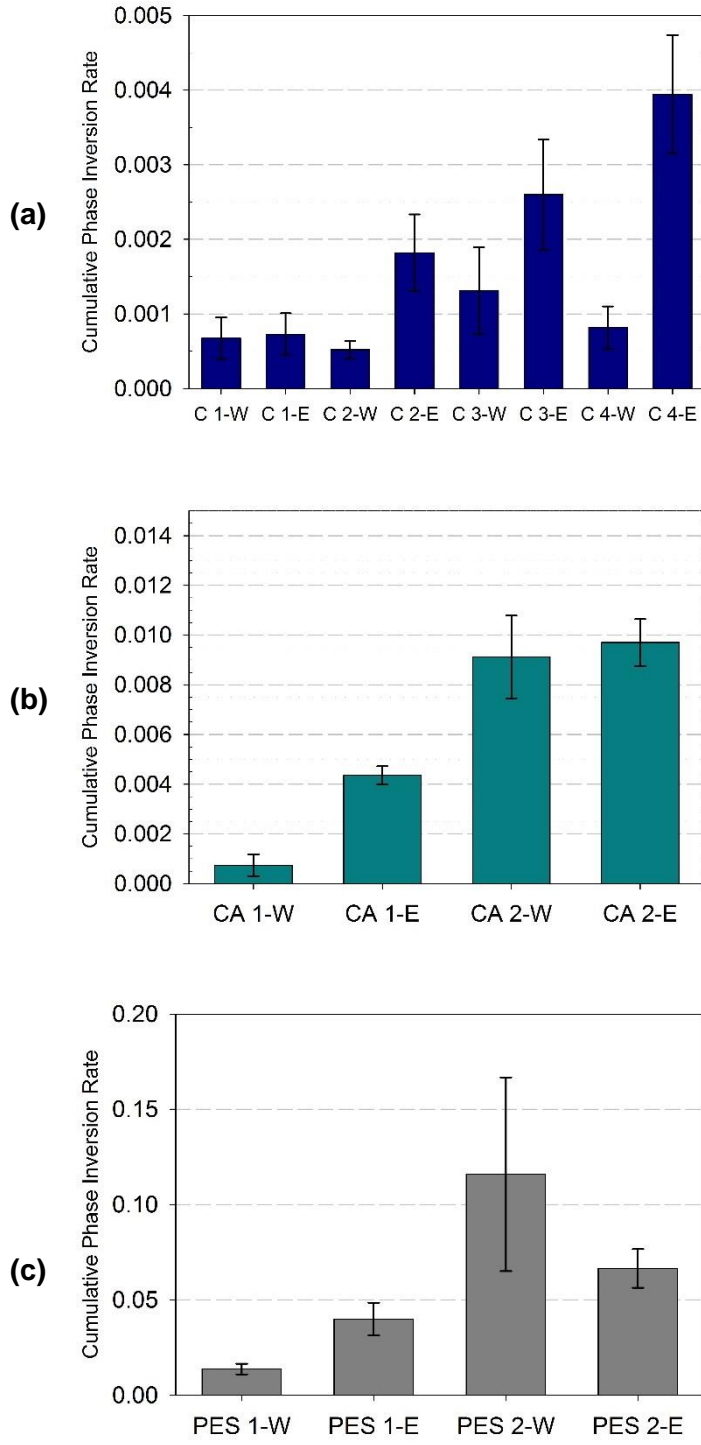
Suyla koagüle edilen membranlarda CA2 çözeltisinde faz değişim hızı CA1 çözeltisine kıyasla önemli ölçüde daha yüksektir.

PES membranlarda da etanolde koagülasyon daha hızlı kümülatif faz değişim hızı ve daha düşük sonuç I/I_0 değeri vermiştir. PES2 çözeltisinde her iki çözmeyen ortamında da faz değişimi çok hızlı olmuş ve çok opak membranlar elde edilmiştir. Bu çözelti için sistemin veri alma hızı (saniyede bir ölçüm) herhangi bir farkı ayırt etmek için yeterli değildir denilebilir.

Bütün çözelti-çözmeyen çiftleri için I/I_0 değerinin düşmeye başladığı andaki eğim, kümülatif faz değişim hızı olarak Şekil 36'da verilmiştir. C1 hariç tüm çözeltelerde etanoldeki hızın daha yüksek olduğu, çözücü sisteminde DMSO bulunduğu da hızın yükseldiği görülmektedir. DMSO'lu çözeltilerdeki kümülatif faz değişim hızı büyüklükleri $C < CA \ll PES$ şeklinde sıralanabilir. Sadece iyonik sıvının çözücü olduğu durumlarda ise sıra şu şekilde ifade edilebilir: $C \approx CA \ll PES$.



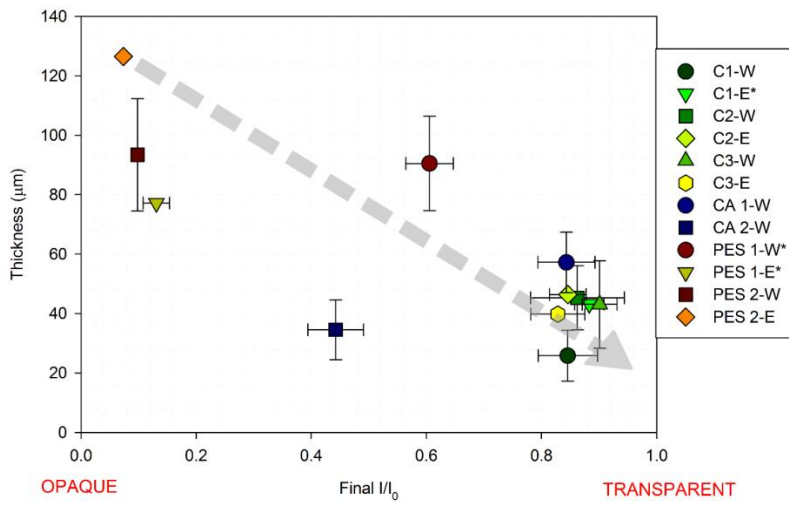
Şekil 35. PES1 ve PES2 çözeltilerinin su ve etanoldeki kümülatif faz değişim hızları



Şekil 36. Selüloz (a), selüloz asetat (b) ve PES (c) çözeltilerinin su ve etanol çözmeyenlerindeki kümülatif faz değişim hızı değerleri.

Kümülatif faz değişim hızı ölçümlerinin anlık faz değişim hızı (faz değişim cephesi ilerleme hızı) ölçümleriyle örtüşen sonuçlar vermediği görülmektedir. Bu ölçümlerde yüksek hız ve

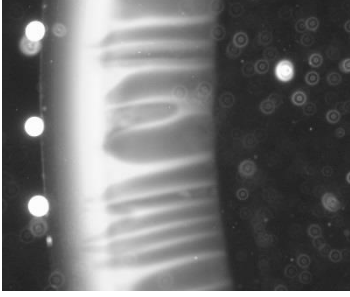
düşük sonuç I/I_0 değeri veren tüm membranlar SEM görüntülerinde görüldüğü üzere çok büyük gözenekli (CA1-E ve CA2-E) veya makroboşluklu membranlardır. Bu gibi büyük gözenek veya boşlukların oluştuklarında ışık kırınımında ve dolayısıyla opaklık derecesinde önemli etki yapması doğaldır. Bu düşünce ile, SEM görüntülerinden ölçülen membran kalınlıkları kümülatif faz değişim hızı ölçümlerindeki sonuç I/I_0 değerine karşı olarak Şekil 37’de verilmiştir. Bunu yaparken, aynı polimer derişiminde ve aynı kalınlıkta dökülen polimer çözeltilerinden elde edilen membranların kalınlığının membran kesiti boyunca bulunan gözenek hacmi ile doğru orantılı olacağı göz önünde bulundurulmuştur.



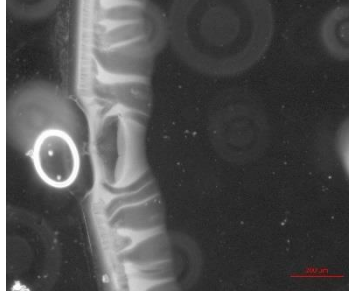
Şekil 37. Membranların sonuç I/I_0 değerlerine karşılık membran kalınlığı bağıntısı

Sonuç I/I_0 değerine karşı kalınlık ilişkisi incelendiğinde bir ters orantı bulunduğu görülmüştür. Bu, polimer çözeltisinin opaklaşma hızının ölçüldüğü kümülatif faz değişimi ölçümlerinde, esas ölçülenin membrandaki gözenek hacmi olduğu olarak yorumlanmıştır. Şekil 38’de, kümülatif faz değişim hızı ölçümünün alındığı sürede (eğimin sıfırlandığı, dolayısıyla I/I_0 değerinin alındığı zamana kadar) faz değişiminin ne kadar ilerlediğini göstermek amacıyla bu sürede faz değişim cephesinin ne kadar ilerlediği gösterilmiştir. Bu resimlerin tümünde makroboşlukların oluşmuş olduğu, dolayısıyla alınan ölçümlere makroboşluklardan kaynaklanan ışık kırılmasının etki etmiş olmasının hayli olası olduğu görülmektedir.

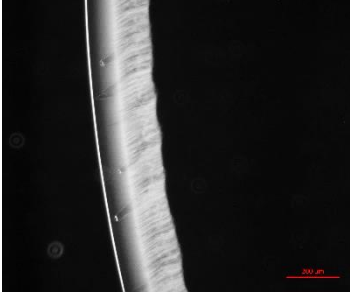
CA1-W, 70 sec



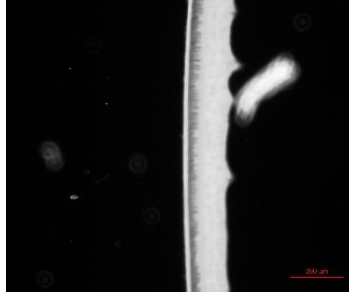
CA2-W, 25 sec



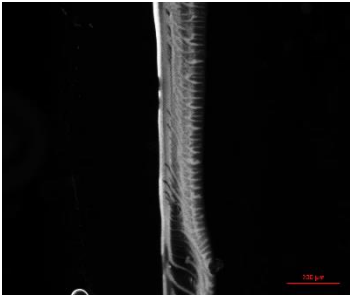
PES 1-W, 11 sec



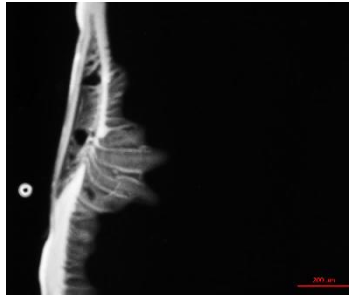
PES 1-E, 7 sec



PES 2-W, 4 sec



PES 2-E, 4 sec



Şekil 38. Sonuç I/I_0 değerine ulaşılan zamanda faz değişim cephesinin aldığı yol ve membran kesitindeki makroboşlukların görüntüsü

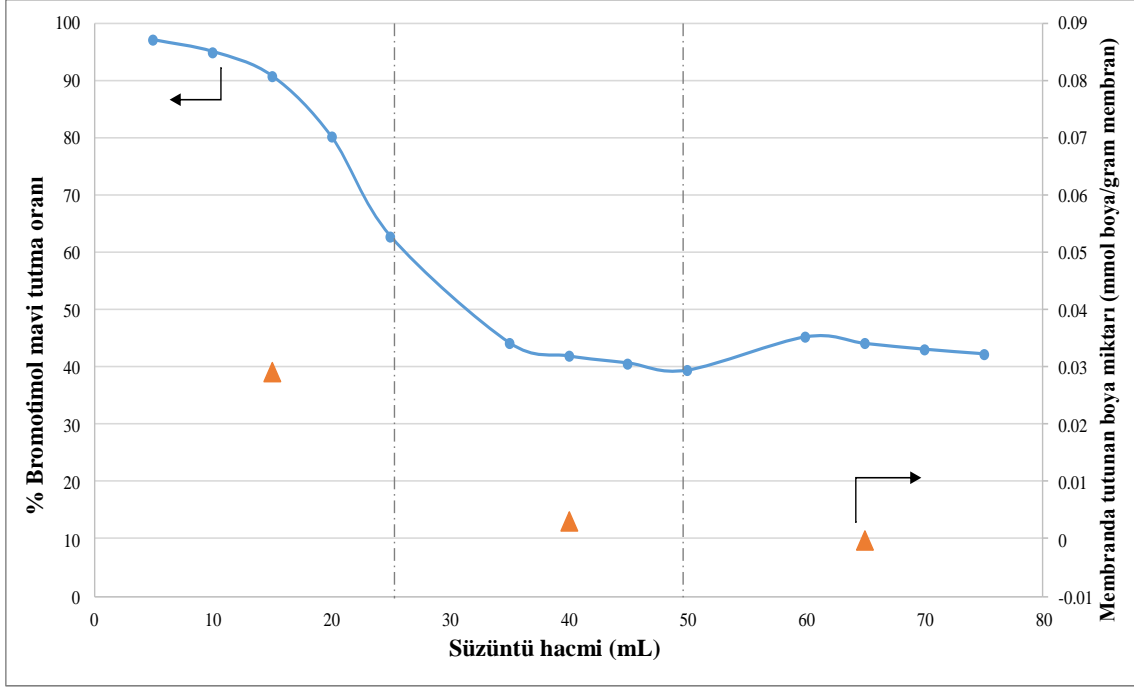
4.2. Düz tabaka selüloz membranların hazırlanması ve performans testleri

OSN uygulamasına yönelik olarak selüloz membran üretimine C1 çözeltisi (%8 selüloz, %92 EMIMAc) kullanılarak başlanmıştır. Bu çözeltinin suda çöktürülmesi ile elde edilen membran (M1) ilk olarak etanol içinde bromotimol mavi çözeltisinin filtrasyonunda kullanılmıştır. Başlangıç olarak filtrasyon deneyleri 1 bar basınçta karıştırmalı hücrede 0.05 mM besleme çözeltisi ile yapılmıştır. Membran yüzeyinde konsantrasyon polarizasyonun oluşumunu engelleyebilmek için sistem filtrasyon süresince 250 rpm'de karıştırılmıştır. Besleme çözeltisinin hacimce yarısı süzüntü olarak toplanmış, yarısı da kalıntı olarak bırakılmıştır.

Deneyler sırasında membranların yüzeyinde veya kesiti boyunca boyanın tutunduğu gözlemlenmiştir. Bu, hem membrandaki renklenmeden hem de hücreye başlanıçta beslenen boya miktarının toplamda süzüntü ve kalıntıdan alınan boya miktarından fazla olmasından anlaşılmıştır. Filtrasyon sırasında süzüntü akısının sabit ve saf çözücü akısıyla aynı olmasından dolayı, aradaki farkın yüzeyde kirlenme türü bir birikmeden ziyade membranın içinde sorblanan boyadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Filtrasyonlar aynı membranla arka arkaya, her seferinde yeni besleme koyarak tekrarlanmış, membranda biriken boya miktarı sıfırlandığında boya tutma oranının da sabitlendiği görülmüş ve bu durumda sabitlenen değer membranın o boyayı tutma oranı olarak alınmıştır (Şekil 9). Membranda biriken boya miktarı filtrasyon başında hücreye konulan besleme çözeltisinin, sonuçta kalan kalıntı çözeltinin ve süzüntünün hacmi ve derişimi kullanılarak şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Tutulan boya miktarı (mmol)} = (V_{\text{besleme}} \times C_{\text{besleme}}) - (V_{\text{kalıntı}} \times C_{\text{kalıntı}}) - (V_{\text{süzüntü}} \times C_{\text{süzüntü}})$$

Filtrasyon sonrasında üzerine boya tutunmuş membranın tartılması, ve elde edilen tartımdan tutunan boya kütlesinin çıkartılması ile de bu miktarda boyanın kaç gram membran üzerinde tutunduğu hesaplanmıştır.



Şekil 39. M1 membranının bromotimol mavi filtrasyonunda boya tutma oranı ve membranda tutunan malzeme boya miktarı

M1 membranının bromotimol mavisi tutma oranı %42 civarında bulunmuştur. Şekil 9'da gösterilen testte üç set filtrasyon yapılmış, ilk sette %95'in üzerinde başlayan tutma oranı %60'lara kadar düşmüştür. Membran yüzeyinde birikme olmadığından, alınan her süzüntü örneğinde hücrede kalan kalıntı çözeltinin sahip olması gereken derişim hesaplanmış, bu şekilde her süzüntü için bir tutma oranı hesaplanmıştır. Öte yandan, deneyin sonunda madde denklığı kontrol edildiğinde, önemli miktarda boyanın membranda tutunmuş olduğu, hesaplanan tutma oranlarının bu sebepten dolayı gerçeği yansıtmadığı sonucuna varılmıştır. İkinci ve üçüncü setlerde membranda yüzeye boya tutunması önemli ölçüde azalarak sonunda sıfırlanmış, tutma oranı da %42 civarında sabitlenmiştir.

Membran yapısını daha sıkılaştırmak adına, ilk olarak başlangıç çözeltisinin daha konsantre hazırlanması ve çözeltiye uçucu yan çözücü olarak aseton eklenmesi ve suda koagülasyon öncesi asetonun azot akımı altında uçurulması denenmiştir. Bu şekilde üretilen membranların (M2-M6) Bromotimol Mavisi tutma oranı Tablo 7'de gösterilmiştir. Başlangıç çözeltisinde selüloz derişimin artmasının, çözücüye aseton eklendiği durumda dahi boya tutma oranını artırdığı görülmüştür. %20 selüloz içeren başlangıç çözeltisinden yapılan membranın bromotimol mavisi tutma oranı %90'ın üzerine kadar çıkabilmiştir. M2-M3 ve M4-M5 membran çiftleri karşılaştırıldığında ise, asetonun buharlaştırılmasının da boya tutma oranını artırdığı görülmüştür. Her iki durumun da koagülasyonun başladığı ara yüzeydeki selüloz derişiminin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [82].

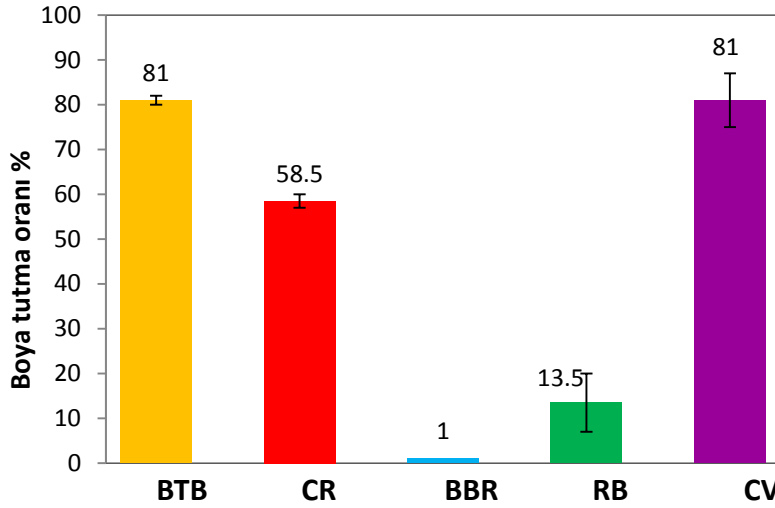
Tablo 7. M1-M6 membranlarının Bromotimol Mavisi tutma oranı

| Çözelti Kodu | % Bromotimol mavi tutma oranı |
|--------------|-------------------------------|
| M1 | %42 |
| M2 | %45 \pm 1 |
| M3 | %67 \pm 1 |
| M4 | %61 \pm 3 |
| M5 | %73 \pm 1 |
| M6 | % 94 \pm 1 |

Membranı hazırladıktan sonra kurutmanın etkisini gözlemlemek amacıyla, üretilen membranlar kullanılmadan önce oda ortamında kurutulmuştur. Kurutma sırasında membran gözeneklerinin çökmesinin membranlarda geçirgenliği düşürmekle beraber tutma oranlarını artırdığı literatürde rapor edilen bir olgudur. Bu şekilde üretimden sonra kurutulan M5 membranının (M5-K) bromotimol mavisi tutma oranının %84' çıktığı, M6-K membranında ise değişmediği görülmüştür. Bununla birlikte membranların etanol geçirgenliği kurutma sonrasında önemli ölçüde düşmüştür. M5 membranının kurutma öncesi ve sonrası etanol geçirgenliği sırasıyla 11 L/hm²bar ve 0.22 L/hm²bar, M6 membranının ise 2.2 L/hm²bar ve 0.20 L/hm²bar olarak ölçülmüştür. Membranın kurutulması ile membranın yapısındaki gözeneklerin çökmesi (daralması), daha sıkı bir yapıya sahip membranların üretilmesi amaçlanmaktadır, böylece membranların seçiciliği artırılabilir. Burgal vd. membranın çeşitli çözeltilere batırılıp, sonrasında kurutulması sonucu PEEK membranın polistireni tutma oranında artış gözlemlemiştir [70].

Bunun ardından yapılan çalışmalara M5 çözeltisi (% 12 selüloz, % 63 EMIMAc, % 25 aseton-azot ortamında buharlaştırma) kullanılarak devam edilmiştir. Faz değişim yöntemi ile üretilen selüloz membranların (M5-K) performansları beş tip model boya-etanol çözeltisi ile değerlendirilmiştir. Boyalardan ikisi nötr olup (Bromotimol mavisi ve Kresol kırmızısı), ikisi negatif yüklü (Brilliant mavisi ve Bengal pembesi) biri de pozitif yüklüdür (Kristal moru).

M5-K membranın boya-etanol çözeltisi ile yapılan performans test sonuçları Şekil 40'ta verilmiştir.



Şekil 40. M5-K membranının etanol içerisindeki farklı model boyaları tutma oranları

Bromotimol mavisi ve Kresol kırmızısı boyaları hem nötr olmaları hem de moleküler yapılarının birbirine benzerlik göstermesinden dolayı selüloza olan yatkınlıklarının (*affinity*) benzer olduğu düşünülebilir. Moleküler boyutu (molar hacmi) Kresol kırmızısından büyük olan Bromotimol mavisinin membran tarafından tutulma oranının daha yüksek olduğu görülmüştür, bu boyalar için ayırımın çözünenin boyutuna bağlı olarak değiştiği söylenebilir. Boyuta bağlı ayırımın sadece nötr boyalar için geçerli olduğunu söyleyebiliriz. Moleküler boyutu nötr boyalara göre daha büyük olan negatif yüklü Brilliant mavisinin ve nötr Bromotimol mavisi ile aynı boyuta sahip negatif yüklü Bengal pembesinin membran tarafından tutulma oranları oldukça düşüktür. Çözünen yükünün membran performansına olan etkisini gözlemlemeye devam etmek için nötr Bromotimol mavisi ve negatif yüklü Bengal pembesi ile benzer moleküler boyuta sahip olan pozitif yüklü Kristal moru ile testler yapılmıştır. Bromotimol mavisi ve Bengal pembesi ile aynı boyuta sahip olan pozitif yüklü Kristal morunun membran tarafından tutulma oranı Bromotimol mavisi ile benzerlik göstermiştir. Membran performansı çözünenin boyutuna göre değişim gösterdiği gibi membran-çözücü-çözünen arasındaki etkileşime bağlı olarak da değişim göstermektedir. Bu, membranlardaki ayırma mekanizması çözünme-yayınım (*solution-diffusion*) modeli ile değerlendirildiğinde, çözünürlüğün yüksek olmasından dolayı geçiş hızının yüksek olması olarak açıklanabilir. Aynı modele göre büyük moleküllerin yayılımı düşük olacak, düşük geçiş hızından dolayı daha yüksek oranda tutulacaktır. Membranların yüklü boyaları tutma performanslarının değerlendirilmesinde bu etkileşimleri göz önünde bulundurmak için membranların filtrasyondan önceki ve sonraki fotoğrafları Şekil 41’de verilmiştir.

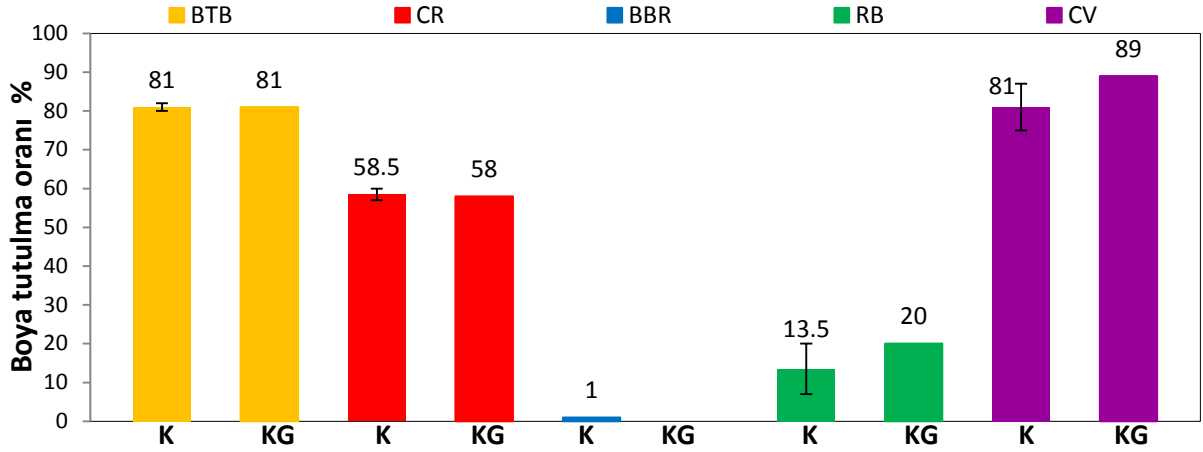


Şekil 41. Üst: Filtrasyondan önceki membran, Alt, soldan sağa: BTB-etanol filtrasyonundan sonra, CR-etanol filtrasyonundan sonra, BBR-etanol filtrasyonundan sonra, RB-etanol filtrasyonundan sonra, CV-etanol filtrasyonundan sonra

Şekil 41’de görüldüğü üzere Kristal moru-etanol filtrasyon sonucu membran rengindeki değişim diğer 4 boyaya kıyasla oldukça azdır, bu sonucu filtrasyon sonunda yapılan madde denklığında membrana sorblanan boya miktarının az miktarda olması da desteklemektedir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda Kristal morunun selüloza olan yatkınlığının çok az olduğu, böylece diğer yüklü boyalara kıyasla yüksek tutulma oranı olduğu söylenebilir. Nötr ve negatif yüklü boyaların filtrasyonu sonucu membranların hepsinde renk değişimi gözlemlenmiştir, madde denklığından elde edilen sonuçlara göre filtrasyon boyunca membrana sorblanan boya miktarları da benzerlik göstermektedir. Nötr boyaların negatif yüklü boyalardan daha çok tutulma sebebi olarak birden çok nötr yapının birleşerek topaklar oluşturup daha büyük yapıya sahip olmaları gösterilebilir [83]. Yüklü boyalarda bulunan iyonize grupların bu topaklanmaya engel olması beklenebilir.

Selüloz, yapısındaki hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik özellik göstermektedir. Bu durum membranın özellikle hidrojen bağı yapabilen çözücülerle ve boyalarla etkileşimini artırabilmektedir. Bu etkileşimin azalmasının performansa etkisini görmek için hidroksil grupları ilk olarak glutaraldehit ile çapraz bağlamaya tabi tutulmuştur.

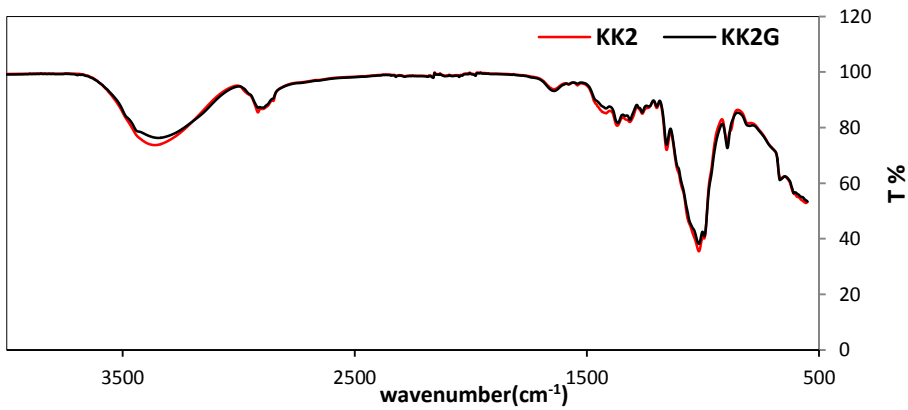
Glutaraldehit ile çapraz bağlama işlemi sonucu membranların ayırma performansını incelemek için M5-KG membranı boya-etanol çözeltileri ile test edilmiştir, sonuçlar Şekil 42’de verilmiştir.



Şekil 42. M5-K ve M5-KG membranlarının boya-etanol çözeltisi ile yapılan performans test sonuçları

Yapılan çalışmalar sonucu glutaraldehit ile çapraz bağlama sonucu membranların nötr, negatif ve pozitif yüklü boyaların tutma oranında değişim göstermediği elde edilmiştir.

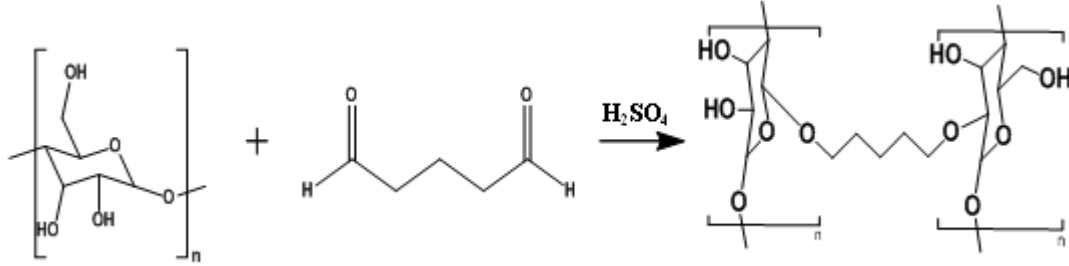
Glutaraldehit ile yapılan çapraz bağlama sonucu elde edilen membranların yapılarındaki değişim Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Bu ölçüm bize glutaraldehit ile yapılan reaksiyon sonucu selülozun yapısındaki bağların değişimi ile bilgi edilebilir. Şekil 43'te çapraz bağlanan ve bağlanmayan membranların FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 43. Glutaraldehit ile çapraz bağlanan ve bağlanmayan membranlara ait FT-IR spektrumları

Selüloz ile glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu Şekil 44'te gösterilmiştir. Glutaraldehit ile çapraz bağlama sonucu elde edilen yapı, selülozun yapısındaki C–OH bağlarının kırılıp glutaraldehitteki =O ile C–O bağı yapması ile oluşmaktadır. Selülozun kendi yapısında da C–O bağları mevcut olduğu için reaksiyon sonucu yeni oluşan C–O bağlarını FT-IR ile tespit etmemiz mümkün olmamaktadır. Selülozun yapısındaki tüm –OH bağlarının

giderilmesi beklenmediği için 3300 cm^{-1} da verilen pikin kaybolması beklenmemektedir. Yeni bir bağ oluşumu olmadığı için her iki membranın spektrumunda aynı dağılım görülmüştür.



Şekil 44. Selüloz ile glutaraldehit arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu

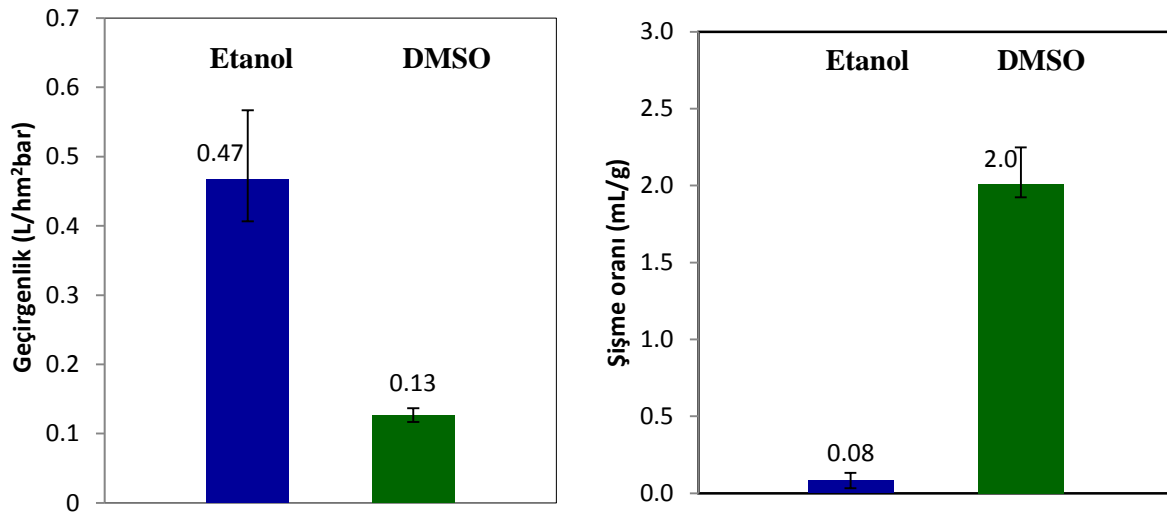
Çapraz bağlama sonucu oluşan yapıdaki element değişimini gözlemlemek için X- ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile membranların yüzey analizi yapıldı. Bu ölçüm sonucu membranların yapısındaki $-C$ ve $-O$ atomlarının membran yüzeyindeki yüzde dağılımı hakkında bilgi sahibi olunabilir. XPS analizinin sonuçlarını desteklemek amacıyla glutaraldehit ile yapılan reaksiyon sonucu elde edilen yapının element analizi Chemdraw programına yapıları çizerek C/O oranı hesaplanmıştır. XPS analiz sonuçları ve çapraz bağlı molekül yapısından elde edilen oran Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Membranların yapısındaki elementel yüzde dağılım analizi

| Membran | XPS Analizi | | | Molekül yapısı | | | |
|---------|-------------|------|------|----------------|------|------|-----|
| | C % | O % | C/O | C % | O % | H % | C/O |
| M5-K | 57.3 | 40.8 | 1.40 | 28.6 | 23.8 | 47.6 | 1.2 |
| M5-KG | 62.4 | 33.5 | 1.86 | 30.8 | 19.2 | 50.0 | 1.6 |

Molekül yapısına bakıldığında glutaraldehit ile çapraz bağlama sonucu membran yapısındaki C/O oranının artış göstermesi beklenmektedir. XPS analizinden elde edilen sonuçlara bakıldığında M5-KG’nin yapısındaki C/O oranının artış gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda selüloz ve glutaraldehit arasındaki reaksiyonun gerçekleştiği ve selülozun glutaraldehit ile yapabileceği olası çapraz bağlanmanın gerçekleştiği söylenebilir. Ancak bunun membranların ayırma performansına etkisi olmadığı görülmektedir.

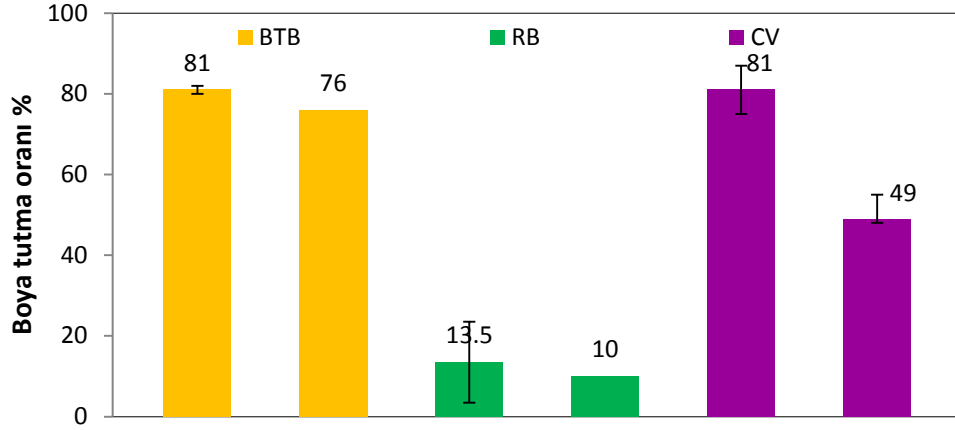
Membranların polar çözücü olan etanoldeki performansına bakıldıktan sonra, agresif özelliğe sahip aprotik çözücü olan dimetilsülfoksit (DMSO) ile de performansı incelenmiştir. Dimetilsülfoksitle olan testlerde model boya olarak moleküler boyutları benzer olan Bromotimol mavisi (nötr), Bengal pembesi (negatif yüklü) ve Kristal moru (pozitif yüklü) kullanılmıştır. Besleme çözeltisinin derişimi etanollü sistemde olduğu gibi 0.05 mM olarak sabit tutulmuştur. Deneyler kör uçlu filtrasyon ile yapılmış ve sistem basıncı 10 bar, karıştırma hızı 500 rpm olarak ayarlanmıştır. M5-K membranına ait performans test sonuçları Şekil 45'te verilmiştir.



Şekil 45. M5-K membranının etanol ve DMSO geçirgenliği ve bu iki çözücüdeki şişme oranı

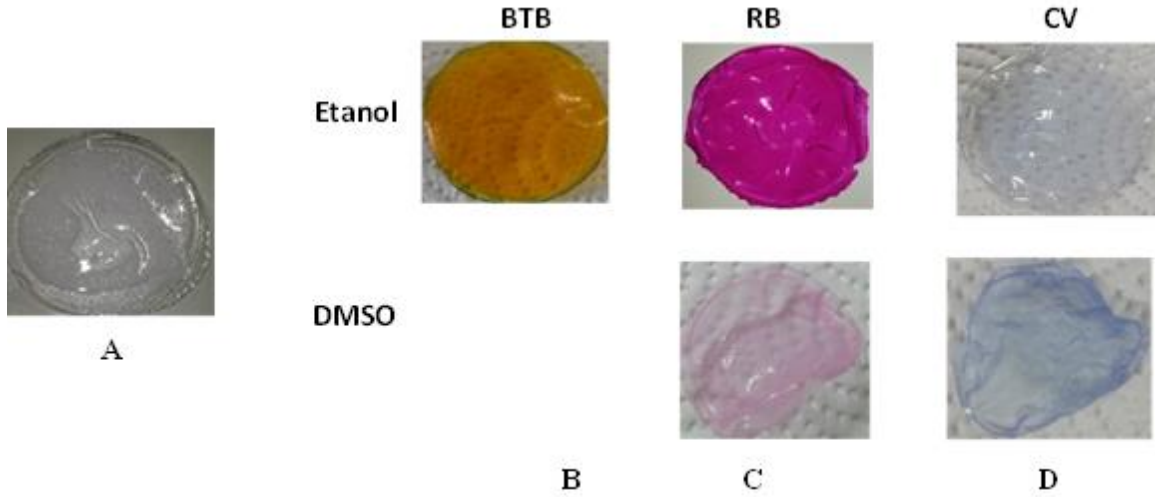
Membranın çözücü geçirgenliği ile çözücünün viskozitesi arasında ters bir ilişki olduğu literatürde karşılaşılmaktadır [84]. Etanolün viskozitesi 1.2 cP, DMSO'nun viskozitesi ise 1.99 cP'dir. M5-K membranın çözücü geçirgenliklerine bakıldığı zaman DMSO'nun artan viskozitesiyle birlikte membrandan geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür.

Yapılan şişme testleri sonucu membranların agresif bir çözücü olan DMSO'da etanole kıyasla daha çok şiştikleri gözlemlenmiştir. Filtrasyon boyunca gerçekleşecek olan şişmenin önlenmesi için membranlar filtrasyon öncesinde DMSO içerisinde batırılmış, şişme oranlarının sabitlenmesi beklenmiştir.



Şekil 46. M5-K membranının etanol ve DMSO içerisinde çözünen boyaları tutma oranı

M5-K membranının DMSO ile yapılan filtrasyonlar sonucu Bromotimol mavisi ve Bengal pembesi boyalarını tutma oranı ile etanol ile yapılan testlerde elde edilen tutma oranlarının birbirine yakın değerler olduğu görülmüştür (Şekil 46). Membranın DMSO içerisinde çözünen pozitif yüklü Kristal mor boyasını tutma oranı ise etanole kıyasla düşük çıkmıştır. Şekil 47’de membranların filtrasyondan önceki ve sonraki fotoğrafları verilmiştir.

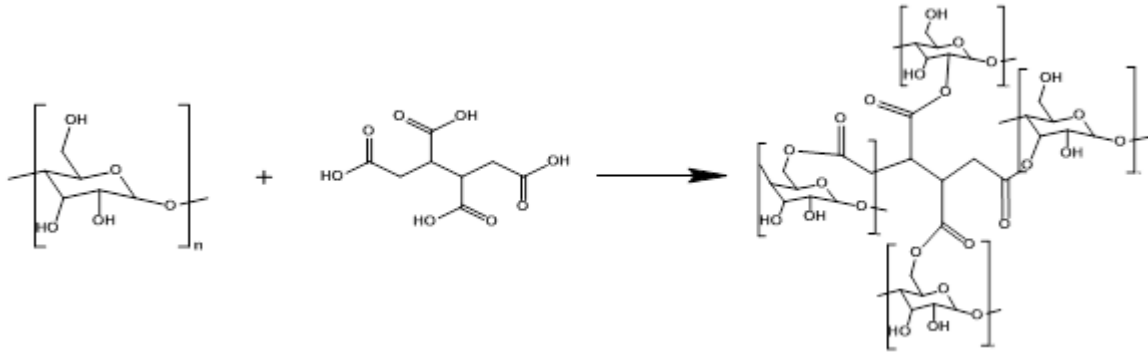


Şekil 47. A: Filtrasyondan önceki membran, B: BTB-etanol, BTB-DMSO filtrasyonlarından sonra, C: RB-etanol, RB-DMSO filtrasyonlarından sonra, D: CV-etanol, CV-DMSO filtrasyonlarından sonra

DMSO ile yapılan filtrasyonlarda madde denkliliğinden elde edilen sonuçlara göre membrana sorblanan boya miktarı etanol ile yapılan testlere kıyasla Bromotimol mavisi ve Bengal pembesi için hemen hemen aynı kalmış, Kristal moru için ise artmıştır. Şekil 47’deki fotoğraflar da bu sonuçları desteklemektedir. Kristal morunun membran tarafından tutulma oranının azalması filtrasyon boyunca membrana sorblanan boya miktarının artışı ile açıklanabilir.

Her bir membran tüm deney süresince (filtrasyondan önce DMSO içerisindeki şişmesinin sabitlenmesinin beklenmesi, DMSO geçirgenliğinin ölçülmesi ve boyalı çözelti ile filtrasyonun yapılması) yaklaşık 10 gün boyunca DMSO ile temas içerisinde. Böylece membranların güçlü bir aprotik çözücü olan DMSO içerisinde mekanik özelliğini koruyarak kararlı halde kalabildikleri gözlemlenmiştir.

Bunun ardından, çapraz bağlama şartlarının ve ajanının değiştirilmesiyle membran performansına olan etkisi incelenmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan olarak polikarboksilik asitlerden olan 1,2,3,4-bütan tetrakarboksilik asit seçilmiştir. BTCA ile yapılan çapraz bağlama reaksiyonu BTCA'nin dört karboksil grubunun da bağlandığı durum Şekil 48'de gösterilmiştir. Gerçek durumda bağlanma derecesinin dörtten az olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 48. BTCA'nin dört karboksil grubunun da selüloz ile bağlandığı durum

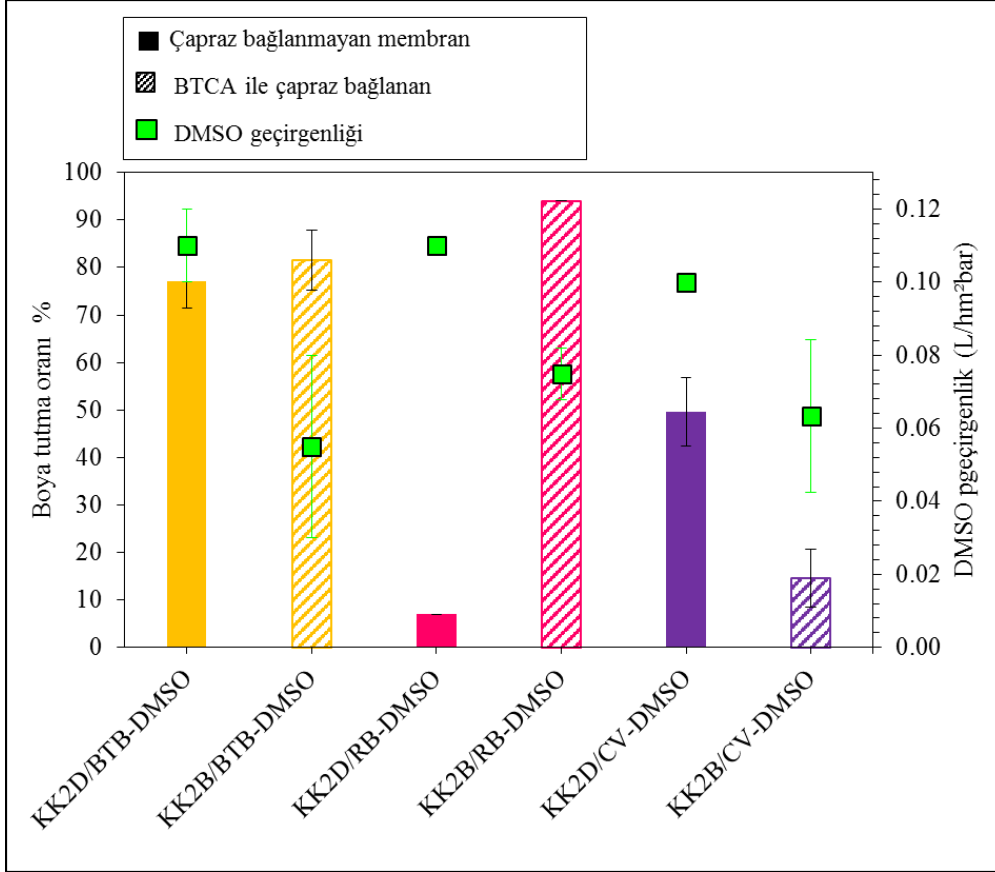
Çapraz bağlama kütlece % 2 oranında BTCA, % 1 oranında mono sodyum fostat (NaH_2PO_4 , katalizör amaçlı kullanılmıştır), geri kalanında ise saf su içeren çözelti içerisinde oda sıcaklığında 15 dakika bekletilmiştir ve sonra 1 saat boyunca 80°C 'deki fırında tavlantısı.

Çapraz bağlamanın membran performansına etkisini gözlemlemek için seçilen membranlar Tablo 9'da verilmiştir. Kullanılan polimer çözeltisinin aynı olması ve kurutma işleminin her iki membrana uygulanması ile tek değişken çapraz bağlama prosesi olarak belirlenmiştir.

Tablo 9. Çapraz bağlamanın membran performansına olan etkisini gözlemek için üretilen membranlar

| Membran | Kurutma İşlemi | Çapraz Bağlama |
|---------|----------------|----------------|
| M5-K | ✓ | - |
| M5-KB | ✓ | ✓ |

Performans testleri kör uçlu filtrasyon ile 10 bar basınç ve 500 rpm altında karıştırmalı hücrede gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde çözücü olarak DMSO kullanılmıştır, çözünenler ise benzer moleküler boyuta sahip olan nötr olan Bromotimol mavisini, negatif yüklü olan Bengal pembesi ve pozitif yüklü olan Kristal moru seçilmiştir. Membranların DMSO içerisinde boya tutma oranları Şekil 49’da gösterilmiştir.

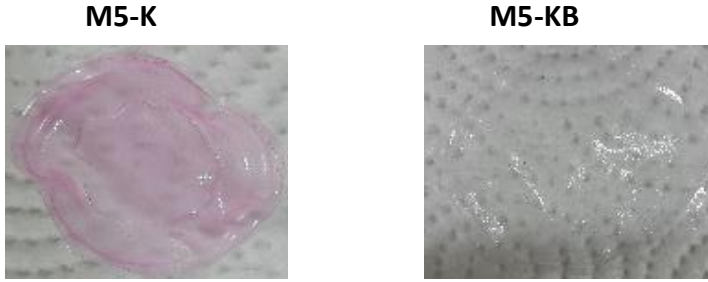


Şekil 49. M5-K ve M5-KB membranların DMSO içerisinde çözünen boyaları tutma oranları

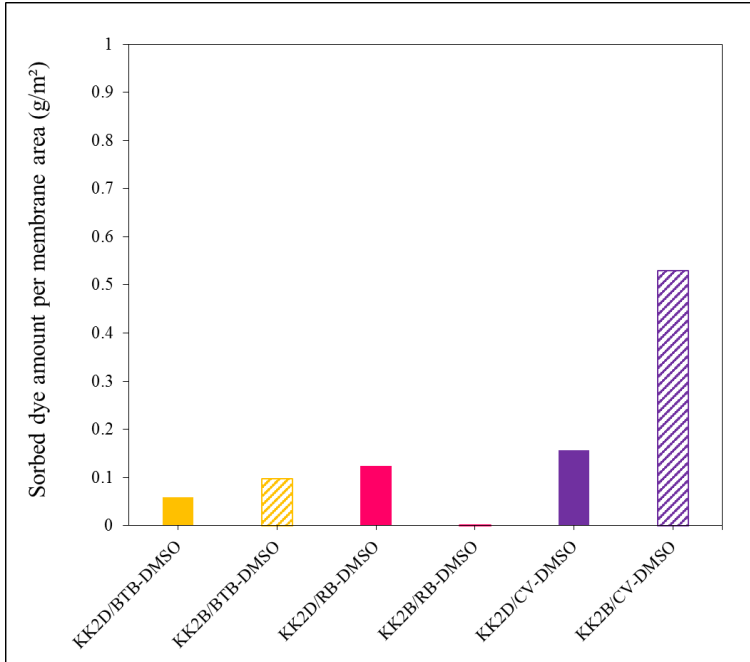
BTCA ile çapraz bağlama sonucu membranların DMSO içerisinde çapraz bağlanmayan membranlar ile benzer oranda şiştiği görülmüştür. Membranın DMSO geçirgenliği çapraz bağlama sonucu az miktarda azalmıştır.

Yapılan testler sonucunda BTCA ile çapraz bağlanan membranlar (M5-KB) nötr boya olan Bromotimol mavisini tutma oranında değişim gözlemlenmemiştir, çapraz bağlanmayan membran ile aynı performansa sahip olduğu görülmüştür. Filtrasyon boyunca membrana emilen BBT boya miktarının her iki membran için yakın değerler olması bu davranışı desteklemektedir. M5-KB membranın negatif yüklü olan Bengal pembesini tutma oranı ciddi oranda artış gösterirken, pozitif yüklü olan Kristal mor boyasını tutma oranı ise azalma göstermiştir. Test boyunca membrana emilen Kristal mor boya miktarı BTCA ile çapraz

bağlama sonucu artış gösterirken, Bengal pembesinin membrana emilimi sıfırlanmıştır (Şekil 50). Bu durumun BTCA'da çapraz bağlanmaya katılmayan karboksil gruplarının membrana verdiği negatif yükten kaynaklanabileceği düşünülmektedir. M5-K ve M5-KB membranlarında DMSO içinde diğer boyaların da emilim katsayısı Şekil 51'de gösterilmektedir.



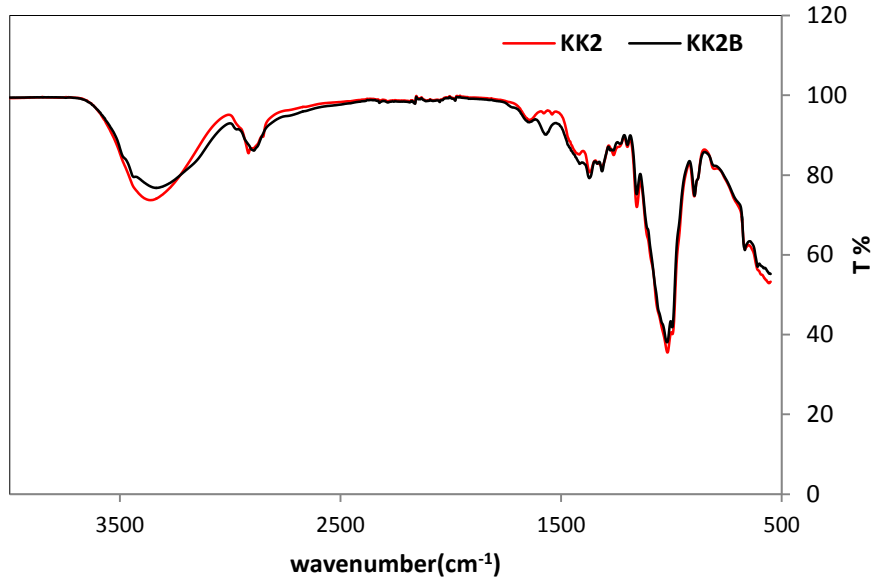
Şekil 50. M5-K ve M5-KB membranların Rose bengal-DMSO filtrasyonu sonundaki görüntüleri



Şekil 51. Boyaların M5-K ve M5-KB membranlarında emilim (sorblanma) katsayıları

BTCA ile yapılan çapraz bağlama sonucu elde edilen membranların yapılarındaki değişim Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Şekil 52'de çapraz bağlanan ve bağlanmayan membranların FT-IR spektrumu verilmiştir.

Şekil 52'de verilen FT-IR dağılımlarına bakıldığı zaman BTCA ile çapraz bağlanan membranın spektrumunda $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında yeni bir pik oluşumu görülmüştür. $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları civarında karboksilik asite ait C=O bağına ait pik bulunduğu için, çapraz bağlanmayan membrandan farklı olarak görülen bu pikin oluşan yeni yapıdaki C=O bağına ait olduğu söylenebilir.



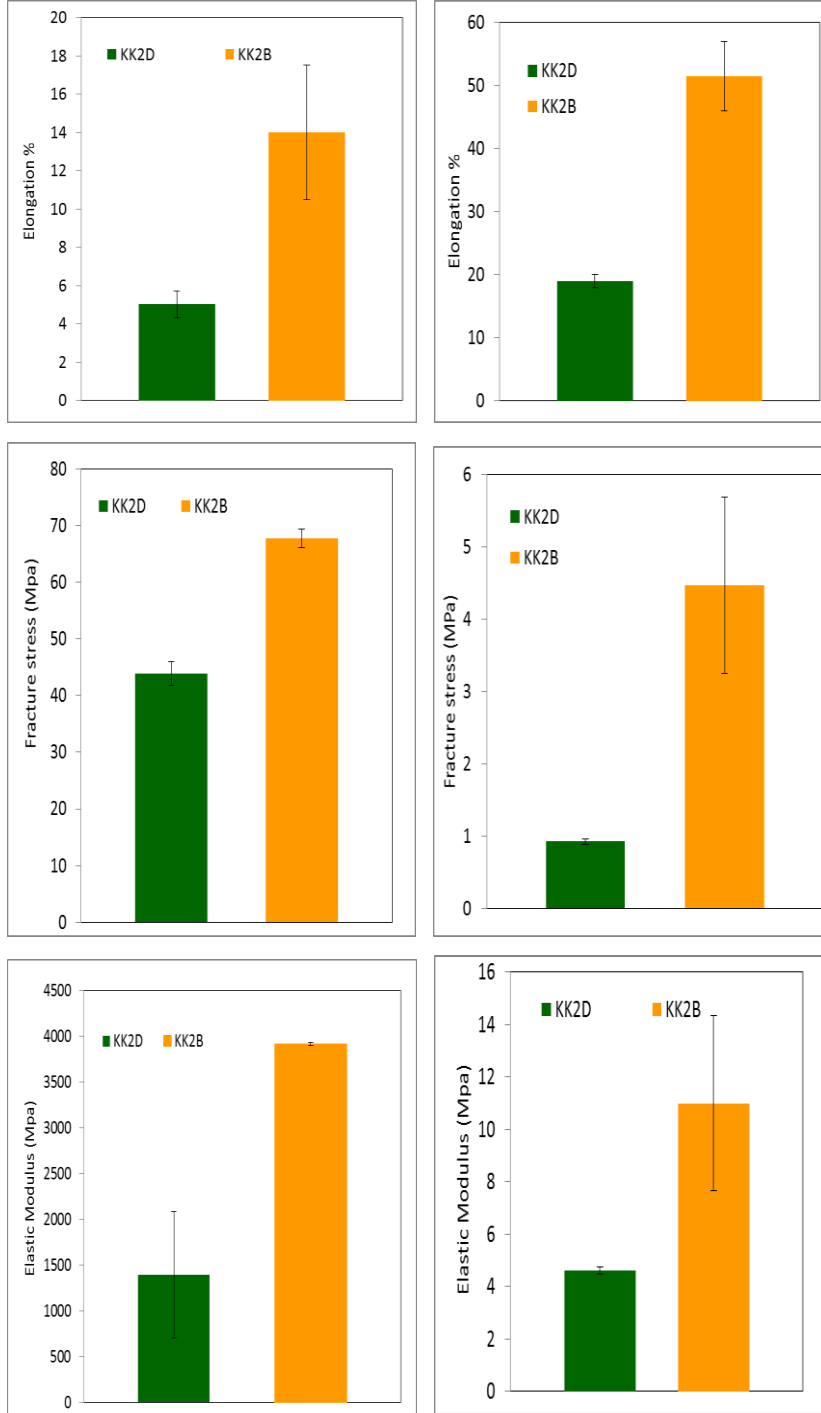
Şekil 52. BTCA ile çapraz bağlanan ve bağlanmayan membranlara ait FT-IR spektrumları

BTCA ile çapraz bağlama sonucu oluşan yapıdaki element değişimini gözlemlemek için X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile membranların yüzey analizi yapıldı. XPS analizinin sonuçlarını desteklemek amacıyla BTCA ile yapılan reaksiyon sonucu elde edilen yapının element analizi Chemdraw programına yapıları çizerek hesap yapılmıştır. XPS analiz sonuçları ve çapraz bağlı molekül yapısından elde edilen oran Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. M5-K ve M5-KB membranlarının yapısındaki elementel yüzde dağılım analizi

| Membran | XPS Analizi | | | Moleküler yapı | | | |
|---------|-------------|------|------|----------------|------|------|------|
| | C % | O % | C/O | C % | O % | H % | C/O |
| M5-K | 57.3 | 40.8 | 1.40 | 28.6 | 23.8 | 47.6 | 1.20 |
| M5-KB | 60.7 | 39.3 | 1.54 | 30.2 | 22.6 | 56.6 | 1.33 |

Molekül yapısına bakıldığında BTCA ile çapraz bağlama sonucu membranın yapısındaki C/O oranı 1.1 kat artış göstermektedir, XPS analizinden elde edilen sonuçlara bakıldığında M5-KB'nin yapısındaki C/O oranının bu oranda artış gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda selüloz ve BTCA arasındaki reaksiyonun gerçekleştiği ve selülozun BTCA ile yapabileceği olası çapraz bağlanmanın gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 53. M5-K ve M5-KB membranlarının kuru (sol sütun) ve DMSO ile ıslak (sağ sütun) halde mekanik özellikleri

BTCA ile çapraz bağlamanın membranların mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek için kuru ve ıslak (DMSO içinde bekletilmiş) membranlara mekanik çekme testi uygulanmıştır. Kuru ve ıslak membranlara ait sonuçlar Şekil 53'te verilmiştir.

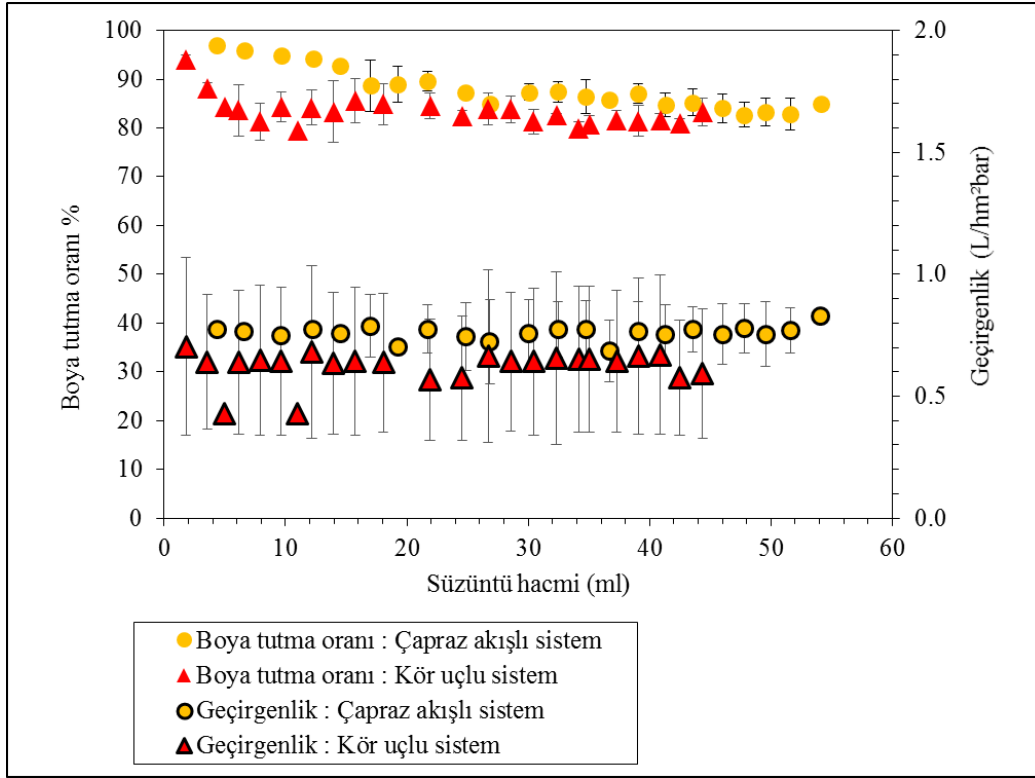
Bu çalışma kapsamında, selüloz membranların performansına bakılırken çözücü olarak etanol ve DMSO kullanılmıştır. Membranların en az 10 gün boyunca her iki çözücü içerisinde de kararlı yapılarını bozmadığı, sabit bir ayırma performansı gösterdiği görülmüştür. Membranların diğer agresif çözücüler içerisinde performansını gözlemlemek için farklı çözücülerde belirli bir süre boyunca bekletilmişlerdir. Bu süre sonunda ıslak ağırlıkları ölçülerek şişme oranları hesaplanmıştır.

Tablo 11. Üretilen selüloz membranların farklı çözücülerde şişme oranı

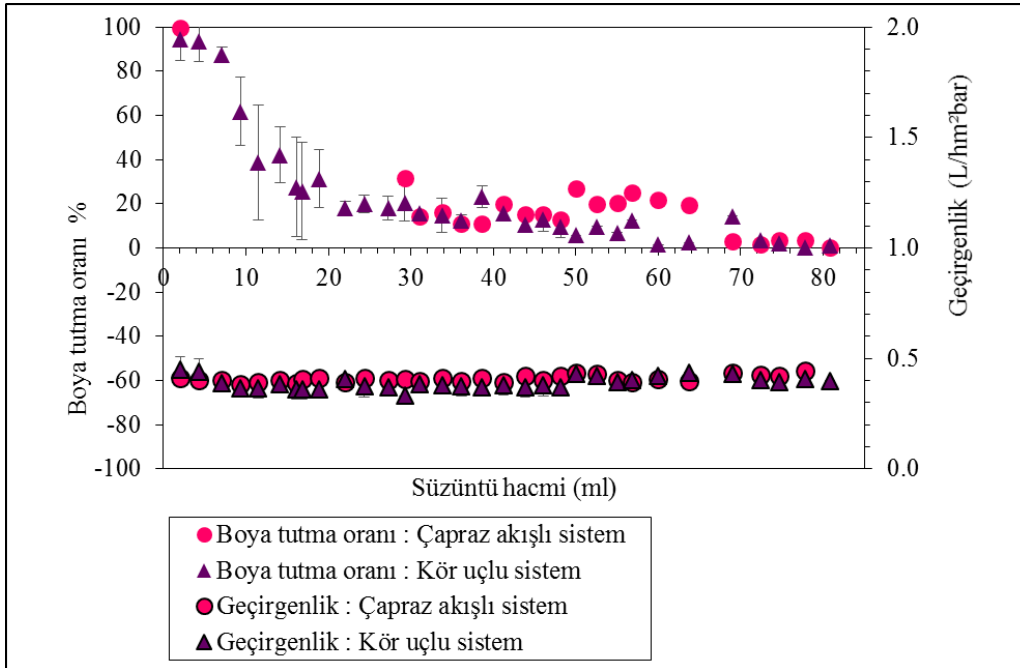
| Çözücü | Şişme oranı % |
|------------------|----------------------|
| Aseton | 0.5 |
| Etil asetat | 1.0 |
| Hekzan | 0.8 |
| Tetra-hidrofuran | 0.4 |
| Toluen | 1.0 |

Membranların agresif özelliğe sahip bu çözücülerdeki şişme oranı etanoldeki şişme oranı ile benzer gelmiş, % 5'ten düşük olarak bulunmuştur. Böylece, bu tarz çözücülerin kullanıldığı sistemlerde üretilen selüloz membranların kullanılabilirliğini gözlemlenmiştir.

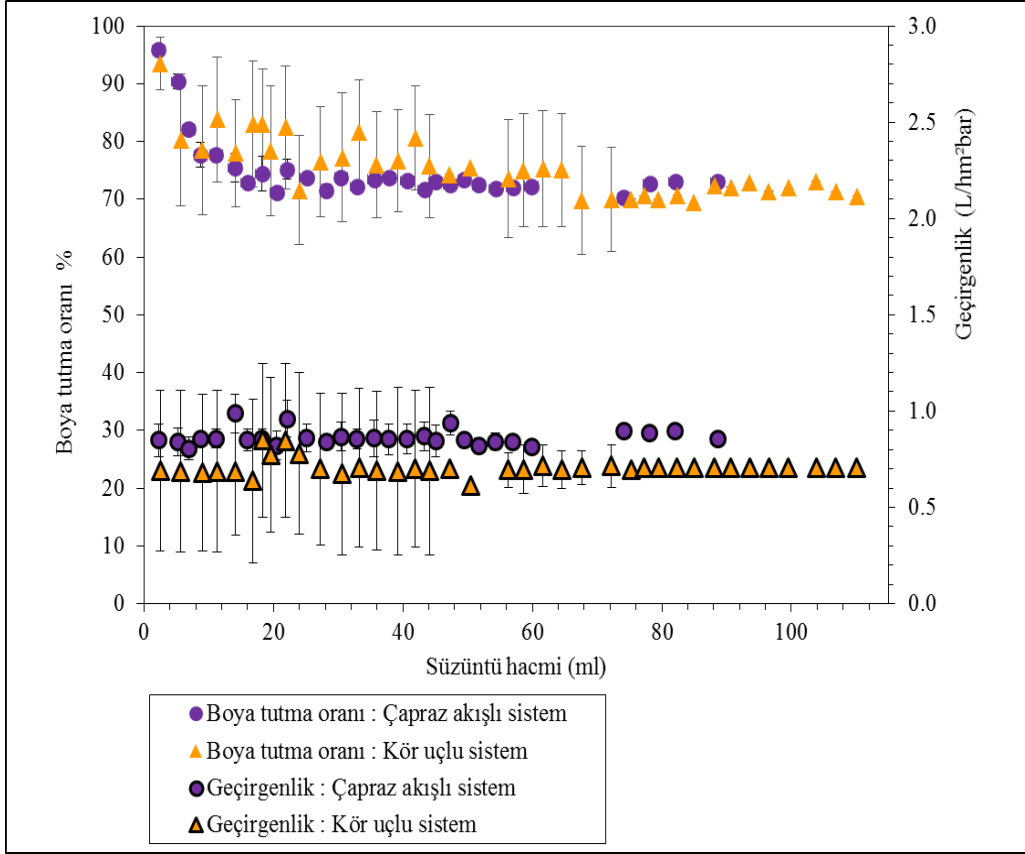
Kör uçlu filtrasyon ile gerçekleştirilen deneylerin bir kısmı, endüstriyel süreçlerde daha yaygın olarak kullanılan çapraz akışlı filtrasyon ile de yapılmıştır. M5-K membranının etanol içerisindeki Bromotimol mavisi, Bengal pembesi ve Kristal moru boya larını tutma oranına (Şekil 54-56) ve M5-KB membranının etanol içerisindeki Bengal pembesi boyasını tutma oranına bakılmıştır (Şekil 57).



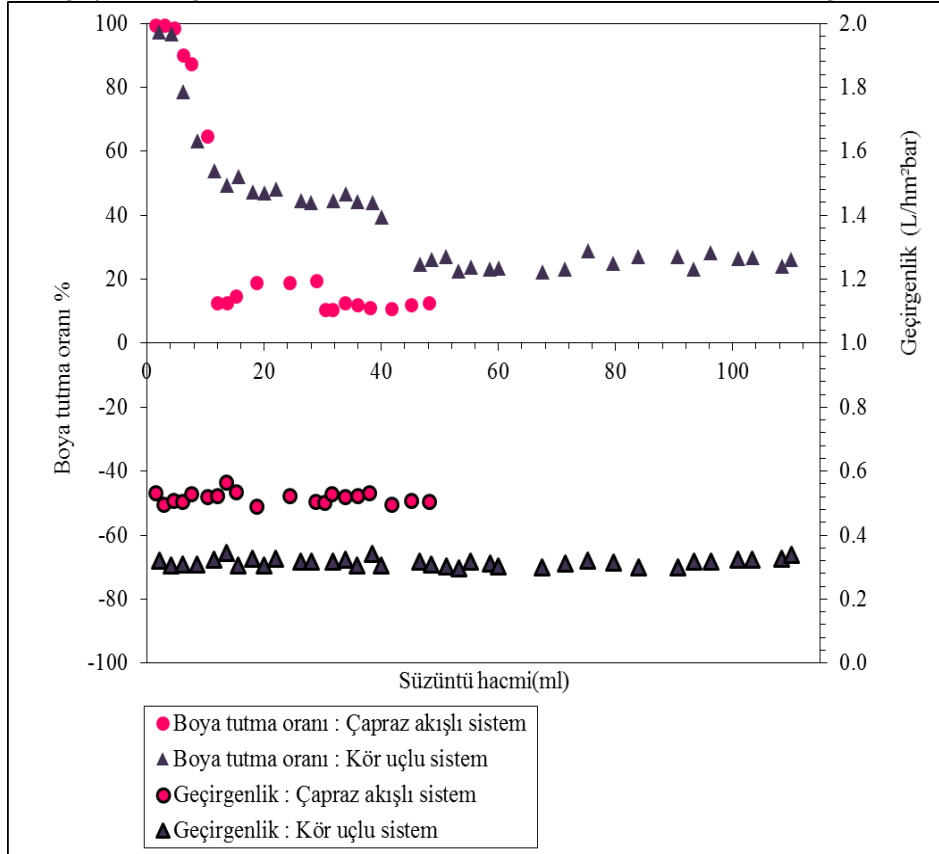
Şekil 54. Çapraz akış altında M5-K membranının Bromotimol MAVİ - etanol karışımı filtrasyonu



Şekil 55. Çapraz akış altında M5-K membranının Bengal Pembesi - etanol karışımı filtrasyonu



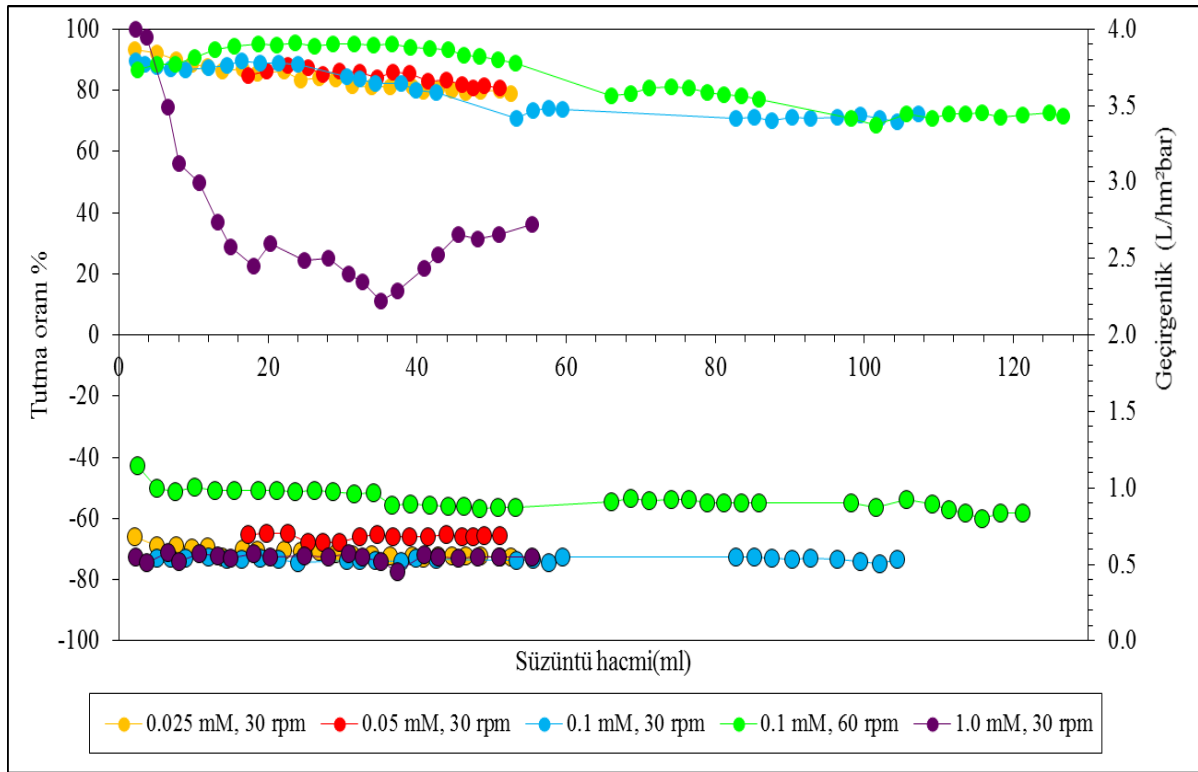
Şekil 56. Çapraz akış altında M5-K membranının Kristal Moru - etanol karışımı filtrasyonu



Şekil 57. Çapraz akış altında M5-KB membranının Bengal Pembesi - etanol karışımı filtrasyonu

BTCA ile çapraz bağlanan ve çapraz bağlanmayan membranların tüm çözünen-çözücü sistemlerinde gösterdiği ayırma performansı benzerlik göstermektedir. Böylece, laboratuvar ortamında üretilen ve test edilen membranların her iki sistemde de performans sonucu tekrar edilebilir olduğunu ve bu membranlar ile çapraz akışın kullanıldığı gerçek bir proseste de aynı sonuçların alınabileceği gözlemlenmiştir.

Performans testlerinde kullanılan çözücü-çözünen besleme çözeltisinin derişimi tüm membranlar için sabit tutulmuştur ve 0.05 mM olarak ayarlanmıştır. Besleme çözeltisi derişiminin membran performansına olan etkisini gözlemlmek için farklı çözelti konsantrasyonlarında testler yapılmıştır (Şekil 58). M5-K membranı 10 bar ve 500 rpm altında test edilmiştir.



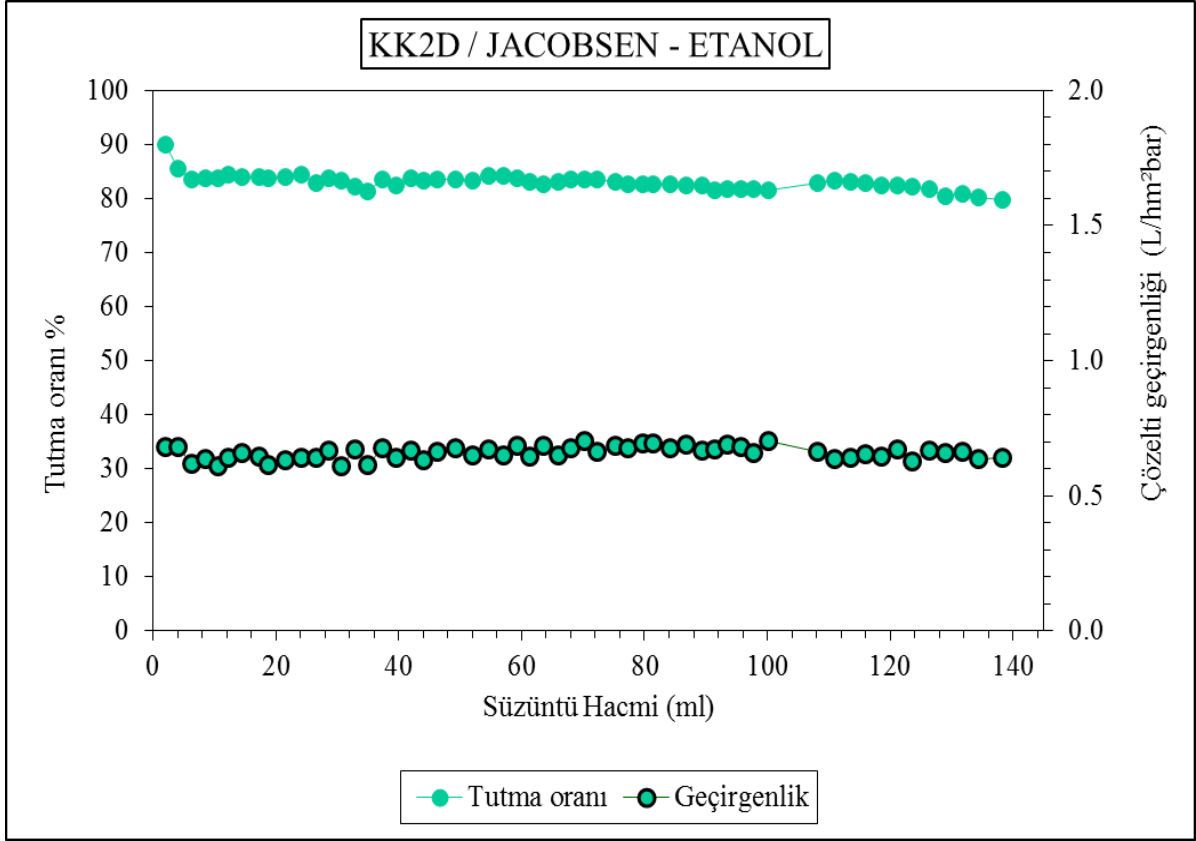
Şekil 58. M5-K membranının farklı derişimlerde Bromotimol Mavisi - Etanol çözeltilerinde boya tutma oranı ve süzöntü geçirgenlikleri

Öncelikle besleme çözelti konsantrasyonu yarıya indirilmiş, 0.025 mM olarak ayarlanmıştır. 0.025 mM etanol-BTB çözeltisi ile yapılan testlerde M5-K membranın BTB boyasını tutma oranı $\% 81 \pm 1$, geçirgenliği ise yaklaşık $0.5 \text{ L/hm}^2\text{bar}$ olarak bulunmuştur. Her iki besleme konsantrasyonu ile yapılan testlerde membran aynı ayırma performansını gösterdiği gözlemlenmiştir. Besleme çözelti konsantrasyonunu yarıya düşürdükten sonra, iki katına çıkarılmıştır. 0.1 mM BTB-etanol besleme çözeltisinde membranın geçirgenliği $0.5 \text{ L/hm}^2\text{bar}$ olarak bulunurken, BTB boyasını tutma oranı ise düşük konsantrasyondaki besleme

çözeltileriyle yapılan testlerden daha düşük bulunmuştur. Tutma oranındaki bu azalmanın sebebinin membran yüzeyinde oluşma ihtimali olan konsatrasyon polarizasyon ile bağlantısını araştırmak için çapraz akış hızı 30 rpm'den 60 rpm'e yükseltilmiştir. Böylece yüzeyde biriken boyanın, akış hızı artırılarak yüzeyden süpürülmesi sağlanabilir. 0.1 mM BTB-etanol besleme çözeltisi ile 60 rpm'de yapılan filtrasyonda çapraz akış hızının artması sonucu membranin çözücü/çözelti akışı dolayısıyla geçirgenlik bir miktar artmış, bu da konsantrasyon polarizasyonunun azaldığına işaret etmiştir.

M5-K membranin BTB boyasını tutma oranı her iki akış hızında da (30 rpm ve 60 rpm) % 70 olduğu görülmüştür. Akış hızının iki katına çıkarılması ile boya tutma oranında artış gözlemlenmemiştir. Böylece, artan besleme çözelti konsantrasyonu ile birlikte membranin boya tutma oranındaki azalmanın konsantrasyon polarizasyon ile ilintili olmadığı sonucuna varılabilir. Filtrasyon testlerine 3 gün boyunca devam edilmiştir, 100 ml süzüntü toplanmıştır ve filtrasyon boyunca membranin boya tutma oranı % 70'te sabit olarak kalmıştır. Besleme çözelti konsantrasyonun artışı membran yüzeyine ve/veya gözeneklerine sorblanan boya miktarının artmasına sebep olmuş olabilir, böylece çözünüm-yayınım (*solution-diffusion*) mekanizması kapsamında çözücünün membran boyunca geçişi kısıtlanmış olabilir. Besleme çözelti konsantrasyonunda aşırı bir artışın membran performansına olan etkisini gözlemlmek için konsantrasyon 10 katına (1.0 mM) çıkarılmıştır. Filtrasyon boyunca membranin geçirgenliği değişmeyip sabit kalırken, boyayı tutma oranı ise membrana çok yüksek miktarda boya emilmesinden dolayı ciddi oranda azalmıştır.

Laboratuvar koşullarında üretilen selüloz membranların gerçek bir proseste uygulanabilirliğini test etmek için çözünen olarak homojen katalizör kullanılarak membranların katalizör geri kazanım performansları incelenmiştir. Performans testleri kör uçlu filtrasyon ile 10 bar basınç ve 500 rpm altında karıştırmalı hücrede, besleme çözeltisi olarak 0.05 mM Jacobsen katalizörü-etanol çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Membranin katalizörü tutma oranı ve geçirgenliği Şekil 59'da verilmiştir.



Şekil 59. M5-K membranının Jacobsen katalizörünü etanolden ayırma performansı

M5-K membranının Jacobsen katalizörünü % 80 oranında tuttuğu, 0.6 L/hm²bar geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Filtrasyon boyunca membran stabil bir ayırma performansı göstermiş, tutma oranında herhangi bir azalma görülmemiştir. % 80 oranında olan katalizör tutma oranını artırmak için, tek aşamalı yapılan filtrasyon birbirini takip eden filtrasyonlar (*multi stage cascade*) şeklinde yapılabilir, böylece yüksek oranda katalizör geri kazanılabilir.

4.3 Kovuklu elyaf selüloz membranların üretimi ve karakterizasyonu

Kovuklu elyaf membranlar Tablo 12'de gösterilen selüloz çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 12. Kovuklu elyaf membran üretiminde kullanılan selüloz çözeltileri

| No | Selüloz% | DMSO% | EMIMOAC% | Aseton% |
|-------|----------|-------|----------|---------|
| HF_C1 | 10.5 | 59.2 | 29.8 | - |
| HF_C2 | 12 | - | 63 | 25 |

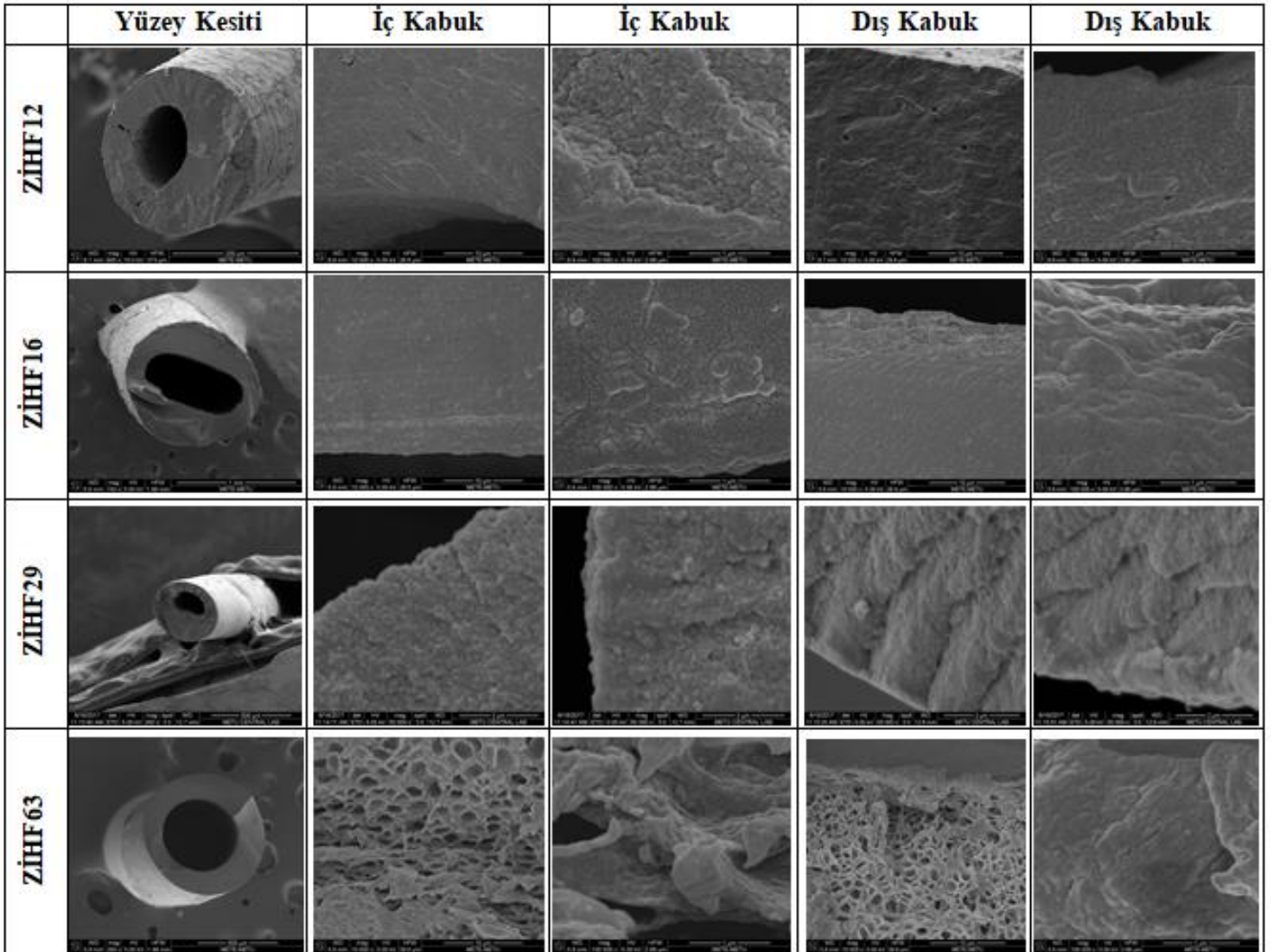
Elde edilen membranların üretim şartları Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13. Üretilen selüloz kovuklu elyaf membranlar

| | Polimer Çözeltilisi | Akış hızı (mL/min) | Kovuk sıvısı | Akış hızı (mL/min) | Hava boşluğu (cm) | Koagülasyon banyosu sıcaklığı T(°C) |
|--------|---------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------------------------|
| ZİHF12 | HF_C1 | 5,742 | %80 DMSO | 1,725 | 4 | 15 |
| ZİHF13 | HF_C1 | 5,742 | su | 1,725 | 2.5 | 15 |
| ZİHF14 | HF_C1 | 5,742 | su | 3.45 | 2.5 | 15 |
| ZİHF15 | HF_C1 | 11,484 | su | 3.45 | 2.5 | 15 |
| ZİHF16 | HF_C1 | 17,226 | su | 3.45 | 2.5 | 15 |
| ZİHF17 | HF_C1 | 7,656 | isopropanol | 1,725 | 6.2 | 15 |
| ZİHF18 | HF_C1 | 11,484 | isopropanol | 3.45 | 13 | 15 |
| ZİHF19 | HF_C1 | 7,656 | isopropanol | 1,725 | 13 | 50 |
| ZİHF20 | HF_C1 | 7,656 | isopropanol | 1,725 | 22 | 50 |
| ZİHF21 | HF_C1 | 17,226 | isopropanol | 5,175 | 21 | 50 |
| ZİHF22 | HF_C1 | 17,226 | isopropanol | 3.45 | 21 | 50 |
| ZİHF23 | HF_C1 | 11,484 | isopropanol | 3.45 | 21 | 50 |
| ZİHF24 | HF_C1 | 7,656 | isopropanol | 1,725 | 21 | 50 |
| ZİHF25 | HF_C1 | 7,656 | isopropanol | 1,725 | 21 | 50 |
| ZİHF26 | HF_C1 | 7,656 | su | 1,725 | 21 | 50 |
| ZİHF27 | HF_C1 | 7,656 | su | 3.45 | 21 | 50 |
| ZİHF28 | HF_C1 | 11,484 | su | 5,175 | 21 | 50 |
| ZİHF29 | HF_C1 | 11,484 | %80 DMSO | 3.45 | 4 | 50 |
| ZİHF30 | HF_C1 | 17,226 | %80 DMSO | 5,175 | 4 | 50 |
| ZİHF31 | HF_C1 | 17,226 | %80 DMSO | 6.9 | 4 | 50 |
| ZİHF32 | HF_C1 | 11,484 | %80 DMSO | 5,175 | 4 | 50 |
| ZİHF33 | HF_C1 | 11,484 | %50 DMSO | 3.45 | 4 | 50 |
| ZİHF34 | HF_C1 | 17,226 | %20 DMSO | 3.45 | 4 | 50 |
| ZİHF35 | HF_C1 | 11,484 | su | 3.45 | 4 | 50 |
| ZİHF36 | HF_C1 | 11,484 | su | 3.45 | 20 | 50 |
| ZİHF37 | HF_C1 | 5,742 | su | 1,725 | 20 | 50 |
| ZİHF38 | HF_C1 | 5,742 | su | 3.45 | 20 | 50 |
| ZİHF39 | HF_C1 | 17,226 | su | 5,175 | 20 | 50 |
| ZİHF52 | HF_C1 | 15,314 | su | 11,513 | 15 | 50 |
| ZİHF56 | HF_C2 | 9.57 | Emimac-DMSO;1:1 | 3.45 | 21 | 15 |
| ZİHF57 | HF_C2 | 11,484 | Emimac-DMSO;1:1 | 5,175 | 9 | 15 |
| ZİHF58 | HF_C2 | 17,226 | Emimac-DMSO;1:1 | 5,175 | 9 | 15 |
| ZİHF59 | HF_C2 | 17,226 | Emimac-DMSO;1:1 | 3.45 | 9 | 15 |
| ZİHF60 | HF_C2 | 17,226 | Emimac-DMSO;1:1 | 3.45 | 17 | 15 |
| ZİHF61 | HF_C2 | 17,226 | Emimac-DMSO;1:1 | 3.45 | 13 | 15 |
| ZİHF62 | HF_C2 | 17,226 | Emimac-DMSO;1:1 | 1,725 | 10 | 15 |
| ZİHF63 | HF_C2 | 11,484 | Emimac-DMSO;1:1 | 3.45 | 10 | 15 |

Üretilen kovuklu elyaflar arasında mekanik olarak sağlam ve düzenli, silindirik şekilli olanlar Şekil 60'ta gösterilmektedir. Membranların tümünde makroboşluksuz, nodüler bir yapı görülmektedir. Bu yapıdan dolayı membranların çoğunun geçirgenliği oldukça düşük bulunmuştur. ZİHF29 kodlu membranın etanol geçirgenliği $0.15 \text{ L/h.m}^2\text{bar}$, etanol içinde bromotimol mavisi tutma oranı %40 olarak bulunmuştur. Membranlar kapalı sonlu ve çapraz akışlı sistemde 12 bara kadar basınçta test edilmiş, geçirgenliklerinde bir fark gözlemlenmemiştir. Bu da membranların mekanik olarak yüksek basınca dayanıklı olduğunu göstermektedir. İyonik sıvılı çözeltilerden elde edilen membranların tümünde yapının nodüler ve sıkı oluşu, yapı daha açık olduğunda ise tutma oranının düşüşü kovuklu elyaf olarak üretilecek selüloz membranların üretiminde iyonik sıvıdan faz değişiminin uygun bir yöntem olmayabileceğini düşündürmüştür. Bu proje sonrasında yapılacak çalışmalarda selüloz kovuklu elyaf membranların selüloz türevlerinden (ör. selüloz asetat, trimetilsilil selüloz, vb.) rejenerasyon ile üretilmesi veya kaplama yapılması değerlendirilecektir.

Şekil 60. Kovuklu elyafların SEM görüntüleri



5. SONUÇ

Proje kapsamında selülozdan organik çözücüye dayanıklı nanofiltrasyon membranları düz tabaka ve kovuklu elyaf formunda üretilmiştir. İyonik sıvı-selüloz çözeltilerinde faz değişiminin kinetik ve termodinamik özellikleri incelenmiş, çözücü ve çözmeyen kuvvetinin membran morfolojisi ve ayırma performansına etkisi ortaya konulmuştur. Proje kapsamında yapılan çalışmaların temel sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

- Selülozdan [EMIM]OAc ve [EMIM]OAc-DMSO çözücülerinde üretilen tüm membranlar sıkı, nodüler ve makroboşluksuz yapı göstermiştir. Membranlar üretim sonrası kurutulmadığı takdirde çözücüye DMSO eklenmesi ve etanolde çöktürmenin saf [EMIM]OAc çözücü ve su çözmeyenine kıyasla daha düşük tutma oranı olan membranlarla sonuçlandığı, ancak membranlar kurutulduğunda aradaki farkın ortadan kalktığı görülmüştür.
- Membranlarda yine çözücüde DMSO ve çözmeyen olarak su yerine etanol kullanıldığında kristallığın düştüğü, yüksek kristallik ile boya tutma oranları arasında doğrusal bir ilişli olduğu gözlemlenmiştir.
- Kümülatif faz değişim hızı ölçümlerinin membranlardaki makroboşluk ve gözenek boyutundan önemli ölçüde etkilendiği, anlık faz değişimi ölçümlerinin ise çözücü ve çözmeyen difüzyonu hakkında bilgi verebildiği görülmüştür. Etanol çözmeyen olarak kullanıldığında faz değişiminin daha yavaş ilerlediği görülmüş, bu etanolün daha düşük difüzyon katsayısı ile ilişkilendirilmiştir. Çözücü viskozitesindeki ciddi değişiklikler faz değişim hızını değiştirmemiş, bu durumun iyonik sıvı ile çözmeyen arasındaki elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimlerinden ve/veya çözücü ile çözmeyenin ters yönde difüzyonunda çözücünün çözmeyen içindeki difüzyonunun baskın olmasından kaynaklanabileceği önerilmiştir.
- Selüloz – iyonik sıvı çözeltilerine uçucu yan çözücü olarak aseton eklenip, koagülasyon öncesi asetonun buharlaştırılmasının membranların boya tutma oranını artırdığı görülmüştür. Başlangıç çözeltisinde daha yüksek derişimde selüloz bulunması da aynı etkiyi göstermiştir. Membranları kurutmak da yapıyı daha sıkılaştırarak boya tutma oranının artırmaktadır. Bu şekilde %94 oranında bromotimol mavisini (624 Da) tutma oranına sahip membranlar üretilmiştir.
- Membranların boya tutma oranının boyaların boyutundan daha çok yük, hidrojen bağı yapma kapasitesi ve çözücüye bağlı olduğu görülmüştür. Membranda yüksek oranda emilen, dolayısıyla membrana afinitesi yüksek çözünenlerin tutulma oranının düşük

olduğu, az emilenlerin ise yüksek olduğu görülmüştür. Bu, çözünme-yayınım mekanizması ile açıklanmıştır.

- Üretilen membranların polar aprotik çözücüler dahil pek çok farklı nitelikte çözücüye dayanıklı olduğu gösterilmiştir. Dimetil sülfoksitte de etanolde olduğu gibi %80 üzeri bromotimol mavisi tutma oranı görülmüştür.
- 1,2,3,4-butantetrakarboksilik asit ile çapraz bağlama sonucu membranların anyonik bir boya olan Bengal pembesini tutma oranı %90 üzerine çıkmış, bu durum çapraz bağlanmada açıkta kalan karboksil gruplarının membrana negatif yük vermesi ile açıklanmıştır.
- Membranlar kapalı sonlu ve çapraz akışlı filtrasyonlarda aynı boya-çözücü sistemleri ile test edilmiş, performansın aynı olduğu görülmüştür.
- Düz tabaka membranların üretildiği çözeltilerden ikisi kullanılarak selülozdan kovuklu elyaf membranlar üretilmiş, bunlar 12 bara kadar basınçta filtrasyonlarda test edilmiştir. Membranların çoğunda, sıkı, nodüler yapıdan kaynaklı olarak geçirgenlik düşük bulunmuş, geçirgenliğin makul seviyede olduğu membranlarda ise boya tutma oranının en fazla %40'a çıkabildiği görülmüştür. İlerleyen çalışmalarda selüloz kovuklu elyaf membranların üretiminde selülozun rejenerasyonu veya kaplanması değerlendirilmesine karar verilmiştir.

Sonuç olarak proje önerisindeki hedeflere büyük ölçüde ulaşılmış, selülozdan çözücüye dayanıklı membranlar üretilmiş ve hem üretim şartlar hem de performansları üzerine ayrıntılı incelemeler yapılmıştır. Proje kapsamında şu ana kadar iki yüksek lisans tezi tamamlanmış ve bu çalışmalardan iki yayın yapılmıştır. Önümüzdeki bir sene içinde şu an devam etmekte olan iki yüksek lisans çalışmasının da sonuçlanması ve yayınlanması planlanmaktadır. Proje sonuçları şu ana kadar bir uluslararası (46th IUPAC World Polymer Congress), bir ulusal (12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi) kongrede sözlü olarak sunulmuştur. Haziran ayında ise bir başka uluslararası kongrede (North American Membrane Society, NAMS 27th Annual Meeting) kongre düzenleyicilerinden gelen davet üzerine sözlü olarak sunulacaktır. Proje kapsamında yapılan çalışmaların yaygın etkisi yüksek olmuş, selüloz ve başka çözücüye dayanıklı polimerlerden OSN uygulamalarına yönelik membran üretimi konusunda yeni proje önerileri için de fikirler doğmuştur.

REFERANSLAR

1. Baker, R.W., 2012, Membrane Technology and Applications (3. Basım), İngiltere, John Wiley & Sons Ltd.
2. White, L.S., Nitsch, A.R., 2000, "Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane", Journal of Membrane Science, 179 (1-2), 267-274.
3. Teixeira, A.R.S., Santos, J.L.C., Crespo, J.G., 2014, "Assessment of solvent resistant nanofiltration membranes for valorization of deodorizer distillates", Journal of Membrane Science, 470, 138-147.
4. Ormerod, D., Sledsens, B., Vercammen, G., Van Gool, D., Linsen, T., Buekenhoudt, A., Bongers, B., 2013, "Demonstration of purification of a pharmaceutical intermediate via organic solvent nanofiltration in the presence of acid", Separation and Purification Technology, 115, 158-162.
5. Siew, W.E., Livingston, A.G., Ates, C., Merschaert, A., 2013, "Continuous solute fractionation with membrane cascades - A high productivity alternative to diafiltration", Separation and Purification Technology, 102, 1-14.
6. Székely, G., Bandarra, J., Heggie, W., Selligren, B., Ferreira, F.C., 2012, "A hybrid approach to reach stringent low genotoxic impurity contents in active pharmaceutical ingredients: Combining molecularly imprinted polymers and organic solvent nanofiltration for removal of 1,3-diisopropylurea", Separation and Purification Technology, 86, 79-87.
7. Valadez-Blanco, R., Ferreira, F.C., Jorge, R.F., Livingston, A.G., 2008, "A membrane bioreactor for biotransformations of hydrophobic molecules using organic solvent nanofiltration (OSN) membranes", Journal of Membrane Science, 317 (1-2), 50-64.
8. Wong, H.-T., Pink, C.J., Ferreira, F.C., Livingston, A.G., 2006, "Recovery and reuse of ionic liquids and palladium catalyst for Suzuki reactions using organic solvent nanofiltration", Green Chemistry, 8 (4), 373-379.
9. Luthra, S.S., Yang, X., Freitas Dos Santos, L.M., White, L.S., Livingston, A.G., 2002, "Homogeneous phase transfer catalyst recovery and re-use using solvent resistant membranes" Journal of Membrane Science, 201 (1-2), 65-75.
10. Vandezande, P., Gevers, L.E.M., Vankelecom, I.F.J., 2008, "Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level", Chemical Society Reviews, 37, 365-405.
11. Marchetti, P., Jimenez Solomon, M.F., Szekely, G., Livingston, A.G., 2014, "Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review", Chemical Reviews, 114, 10735-10806.
12. See Toh, Y.H., Lim, F.W., Livingston, A.G., 2007, "Polymeric membranes for nanofiltration in polar aprotic solvents", Journal of Membrane Science, 301 (1-2), 3-10.

13. Van der Bruggen, B., Geens, J., Vandecasteele, C., 2002, "Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes", *Separation Science and Technology*, 37 (4), 783-797.
14. White, L.S., Wildemuth, C.R., 2006, "Aromatics enrichment in refinery streams using hyperfiltration", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 9136-9143.
15. Soroko, I., Bhole, Y., Livingston, A.G., 2011, "Environmentally friendly route for the preparation of solvent resistant polyimide nanofiltration membranes", *Green Chemistry*, 13 (1), 162-168.
16. Kosaraju, P.B., Sirkar, K.K., 2008, "Interfacially polymerized thin film composite membranes on microporous polypropylene supports for solvent-resistant nanofiltration", *Journal of Membrane Science*, 321 (2), 155-161.
17. Vanherck, K., Vandezande, P., Aldea, S.O., Vankelecom, I.F.J., 2008, "Cross-linked polyimide membranes for solvent resistant nanofiltration in aprotic solvents", *Journal of Membrane Science*, 320 (1-2), 468-476.
18. Gevers, L.E.M., Vankelecom, I.F.J., Jacobs, P.A., 2006, "Solvent resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes", *Journal of Membrane Science*, 278, 199-204.
19. Volkov, A.V., Stamatialis, D.F., Khotimsky, V.S., Volkov, V.V., Wessling, M., Platé, N.A., 2006, "Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as a solvent resistance nanofiltration membrane material", *Journal of Membrane Science*, 281 (1-2), 351-357.
20. Li, X., Vandezande, P., Vankelecom, I.F.J., 2008, "Polypyrrole modified solvent resistant nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 320 (1-2), 143-150.
21. See-Toh, Y.H., Ferreira, F.C., Livingston, A.G., 2007, "The influence of membrane formation parameters on the functional performance of organic solvent nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 299 (1-2), 236-250.
22. Darvishmanesh, S., Tasselli, F., Jansen, J.C., Tocci, E., Bazzarelli, F., Bernardo, P., Luis, P., Degreè, J., Drioli, E., Van der Bruggen, B., 2011, "Preparation of solvent stable polyphenylsulfone hollow fiber nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 384 (1-2), 89-96.
23. Buonomenna, M.G., Golemme, G., Jansen, J.C., Choi, S.-H., 2011, "Asymmetric PEEKWC membranes for treatment of organic solvent solutions", *Journal of Membrane Science*, 368 (1-2), 144-149.
24. Holda, A.K., Vankelecom, I.F.J., 2014, "Integrally skinned PSf-based SRNF-membranes prepared via phase inversion-Part A: Influence of high molecular weight additives", *Journal of Membrane Science*, 450, 512-521.

25. Holda, A.K., Vankelecom, I.F.J., 2014, "Integrally skinned PSf-based SRNF-membranes prepared via phase inversion-Part B: Influence of low molecular weight additives", *Journal of Membrane Science*, 450, 499-511.
26. Hendrix, K., Koeckelberghs, G., Vankelecom, I.F.J., 2014, "Study of phase inversion parameters for PEEK-based nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 452, 241-252.
27. Jansen, J.C., Darvishmanesh, S., Tasselli, F., Bazzarelli, F., Bernardo, P., Tocci, E., Friess, K., Randova, A., Drioli, E., Van der Bruggen, B., 2013, "Influence of the blend composition on the properties and separation performance of novel solvent resistant polyphenylsulfone/polyimide nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 447, 107-118.
28. Dutczak, S.M., Cuperus, F.P., Wessling, M., Stamatialis, D.F., 2013, "New crosslinking method of polyamide-imide membranes for potential application in harsh polar aprotic solvents", *Separation and Purification Technology*, 102, 142-146.
29. Siddique, H., Bhole, Y., Peeva, L.G., Livingston, A.G., 2014, "Pore preserving crosslinkers for polyimide OSN membranes", *Journal of Membrane Science*, 465, 138-150.
30. Zwijnenberg, H.J., Krosse, A.M., Ebert, K., Peinemann, K.-V., Cuperus, F.P., 1999, "Acetone-stable nanofiltration membranes in deacidifying vegetable oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76 (1), 83-87.
31. Mautner, A., Lee, K.-Y., Lahtinen, P., Hakalahti, M., Tammelin, T., Li, K., Bismarck, A., 2014, "Nanopapers for organic solvent nanofiltration", *Chemical Communications*, 50 (43), 5778-5781.
32. Mautner, A., Lee, K.-Y., Tammelin, T., Mathew, A.P., Nedoma, A.J., Li, K., Bismarck, A., 2015, "Cellulose nanopapers as tight aqueous ultra-filtration membranes", *Reactive and Functional Polymers*, 86, 209-214.
33. Li, H.-J., Cao, Y.-M., Qin, J.-J., Jie, X.-M., Wang, T.-H., Liu, J.-H., Yuan, Q., 2006, "Development and characterization of anti-fouling cellulose hollow fiber UF membranes for oil-water separation", *Journal of Membrane Science*, 279 (1-2), 328-335.
34. Ruckenstein, E., Guo, W., 2001, "Crosslinked mercerized cellulose membranes and their application to membrane affinity chromatography", *Journal of Membrane Science*, 187 (1-2), 277-286.
35. Liebert, T., 2010, "Cellulose solvents-remarkable history, bright future", *ACS Symposium Series*, 1033, 3-54.
36. Li, X.-L., Zhu, L.-P., Zhu, B.-K., Xu, Y.-Y., 2011, "High-flux and anti-fouling cellulose nanofiltration membranes prepared via phase inversion with ionic liquid as solvent", *Separation and Purification Technology*, 83 (1), 66-73.

37. Dawsey, T.R., McCormick, C.L., 1990, "Lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose. A literature review", *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C30 (3-4), 405-440.
38. Rogers, R.D., Seddon, K.R., 2003, "Ionic Liquids - Solvents of the Future?", *Science*, 302 (5646), 792-793.
39. Mora-Pale, M., Meli, L., Doherty, T.V., Linhardt, R.J., Dordick, J.S., 2011, "Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass", *Biotechnology and Bioengineering*, 108 (6), 1229-1245.
40. Strathmann, H., Kock, K., 1977, "The formation mechanism of phase inversion membranes", *Desalination*, 21 (3), 241-255.
41. Xing, D.Y., Peng, N., Chung, T.-S., 2010, "Formation of cellulose acetate membranes via phase inversion using ionic liquid, [BMIM]SCN, as the solvent", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (18), 8761-8769.
42. Xing, D.Y., Peng, N., Chung, T.S., 2012, "Molecular interactions between novel solvent [EMIM]SCN and cellulose acetate, and their influences on hollow fiber ultrafiltration membranes", *Procedia Engineering*, 44, 320-322.
43. Xing, D.Y., Chan, S.Y., Chung, T.-S., 2013, "Fabrication of porous and interconnected PBI/P84 ultrafiltration membranes using [EMIM]OAc as the green solvent", *Chemical Engineering Science*, 87, 194-203.
44. Xing, D.Y., Chan, S.Y., Chung, T.-S., 2012, "Molecular interactions between polybenzimidazole and [EMIM]OAc, and derived ultrafiltration membranes for protein separation", *Green Chemistry*, 14 (5), 1405-1412.
45. Xing, D.Y., Chan, S.Y., Chung, T.-S., 2014, "The ionic liquid [EMIM]OAc as a solvent to fabricate stable polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration", *Green Chemistry*, 16 (3), 1383-1392.
46. Chen, H.-Z., Wang, N., Liu, L.-Y., 2012, "Regenerated cellulose membrane prepared with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as solvent using wheat straw", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87 (12), 1634-1640.
47. Ma, B., Qin, A., Li, X., He., C., 2013, "Preparation of cellulose hollow fiber membrane from bamboo pulp/1-butyl-3-methylimidazolium chloride/dimethyl sulfoxide system", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 9417-9421.
48. Kimmerle, K., Strathmann, H., 1990, "Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes", *Desalination*, 79 (2-3), 283-302.
49. Machado, P.S.T., Habert, A.C., Borges, C.P., 1999, "Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: Flat and hollow fiber polysulfone membranes", *Journal of Membrane Science*, 155 (2), 171-183.

50. Van De Witte, P., Dijkstra, P.J., Van Den Berg, J.W.A., Feijen, J., 1996, "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation", *Journal of Membrane Science*, 117 (1-2), 1-31.
51. Reuvers, A.J., van den Berg, J.W.A., Smolders, C.A., 1987, "Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation", *Journal of Membrane Science*, 34 (1), 45-65.
52. Reuvers, A.J., Smolders, C.A., 1987, "Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. the mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water", *Journal of Membrane Science*, 34 (1), 67-86.
53. Gençal, Y., Durmaz, E.N., Çulfaz-Emecen, P.Z., 2015, "Preparation of patterned microfiltration and their performance in crossflow yeast filtration", *Journal of Membrane Science*, 476, 224-233.
54. Guillen, G.R., Ramon, G.Z., Kavehpour, H.P., Kaner, R.B., Hoek, E.M.V., 2013, "Direct microscopic observation of membrane formation by nonsolvent induced phase separation", *Journal of Membrane Science*, 431, 212-220.
55. Yun, Y., Zhang, P., Zhu, M., Liu, C., Wang, L., Chen, C., Li, J., 2006, "Preparation and characterization of poly(phthalazinone ether sulfone) hollow fiber ultrafiltration membranes, *Langmuir*, 268, 181-188.
56. Yun, Y., Le-Clech, P., Dong, G., Sun, D., Wang, Y., Qin, P., Chen, Z., Li, J., Chen, C., 2012, "Formation kinetics and characterization of polyphthalazinone ether ketone hollow fiber ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 389, 416-423.
57. Susanto, H., Stahra, N., Ulbricht, M., 2009, "High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property", *Journal of Membrane Science*, 342 (1-2), 153-164.
58. Anokhina, T.S., Yushkin, A.A., Makarov, I.S., Ignatenko, V.Y., Kostyuk, A.V., Antonov, S.V., Volkov, A.V., 2016, "Cellulose composite membranes for nanofiltration of aprotic solvents", *Petroleum Chemistry*, 56 (11), 1085-1092.
59. . Anokhina, T.S., Pleshivtseva, T.S., Ignatenko, V.Y., Antonov, S.V., Volkov, A.V., 2017, "Fabrication of composite nanofiltration membranes from cellulose solutions in an [Emim]OAc–DMSO mixture", *Petroleum Chemistry*, 57 (6), 477-482.
60. Hansen, C. (2007). Hansen solubility parameters (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.
61. Wang, S., Peng, X., Zhong, L., Jing, S., Cao, X., Lu, F., & Sun, R. (2015). Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 117, 133-139.

62. Ford, E. J., Mendon, S. K., Thames, S. F., & Rawlins, J. W. (2010). X-ray Diffraction of Cotton Treated with Neutralized Vegetable Oil-based Macromolecular Crosslinkers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*,5(1), 10-20.
63. Wertz, J., Mercier, J., & Bédué, O. *Cellulose science and technology* (1st ed., pp. 87-146). Lausanne: CRC Press.
64. Lejeune, A. & Deprez, T. (2010). *Cellulose* (1st ed., pp. 1-38). Hauppauge, N.Y.: Nova Science Publishers.
65. Jiang, G., Huang, W., Li, L., Wang, X., Pang, F., Zhang, Y., & Wang, H. (2012). Structure and properties of regenerated cellulose fibers from different technology processes. *Carbohydrate Polymers*,87(3), 2012-2018.
66. Liu, Z., Sun, X., Hao, M., Huang, C., Xue, Z., & Mu, T. (2015). Preparation and characterization of regenerated cellulose from ionic liquid using different methods. *Carbohydrate Polymers*,117, 99-105.
67. Madhavan, P., Sougrat, R., Behzad, A. R., Peinemann, K., & Nunes, S. P. (2015). Ionic liquids as self-assembly guide for the formation of nanostructured block copolymer membranes. *Journal of Membrane Science*,492, 568-577.
68. Gopiraman, M., Fujimori, K., Zeeshan, K., Kim, B. S., & Kim, I. S. (2013). Structural and mechanical properties of cellulose acetate/graphene hybrid nanofibers: Spectroscopic investigations. *Express Polymer Letters*,7(6), 554-563.
69. Endo, T., Hosomi, S., Fujii, S., Ninomiya, K., & Takahashi, K. (2016). Anion Bridging-Induced Structural Transformation of Cellulose Dissolved in Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry Letters*,7(24), 5156-5161.
70. Burgal, J. D., Peeva, L., Marchetti, P., & Livingston, A. (2015). Controlling molecular weight cut-off of PEEK nanofiltration membranes using a drying method. *Journal of Membrane Science*,493, 524-538.
71. Wienk, I.M., Folkers, B., Van Den Boomgaard, T., Smolders, C.A. (1994). Critical factors in the determination of the pore size distribution of ultrafiltration membranes using the liquid displacement method. *Separation Science and Technology*, 29 (11), 1433-1440.
72. Çulfaz, P.Z., Rolevink, E., van Rijn, C., Lammertink, R.G.H., Wessling, M. (2010). Microstructured hollow fibers for ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 347 (1-2), pp. 32-41.
73. Kim, D., Le, N. L., & Nunes, S. P. (2016). The effects of a co-solvent on fabrication of cellulose acetate membranes from solutions in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Journal of Membrane Science*,520, 540-549.

74. Kang, Y. S., Kim, H. J., Kim, Y. H., & Jo, W. H. (1988). The mechanism of asymmetric membrane formation via phase inversion process. *Polymer (korea)*,12(3), 279-287.
75. Young, R. & Lovell, P. (2011). *Introduction to polymers* (3rd ed.). Boca Raton: CRC.
76. Kim, D., Salazar, O. R., & Nunes, S. P. (2016). Membrane manufacture for peptide separation. *Green Chem.*,18(19), 5151-5159.
77. Rein, D. M., Khalfin, R., Szekely, N., & Cohen, Y. (2014). True molecular solutions of natural cellulose in the binary ionic liquid-containing solvent mixtures. *Carbohydrate Polymers*,112, 125-133.
78. Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (2007). *Transport Phenomena* (2nd ed.). Wiley.
79. Fadeeva, T. A., Husson, P., Devine, J. A., Gomes, M. F., Greenbaum, S. G., & Castner, E. W. (2015). Interactions between water and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*,143(6), 064503
80. Strathmann, H., Kock, K., Amar, P., & Baker, R. (1975). The formation mechanism of asymmetric membranes. *Desalination*, 16(2), 179-203.
81. Gençal, Y., Durmaz, E.N., Çulfaz-Emecen, P.Z. (2015) Preparation of patterned microfiltration membranes and their performance in crossflow yeast filtration, *Journal of Membrane Science*, 476, 224-233.
82. Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. p-130
83. Puspasari, T., & Peinemann, K. (2016). Application of thin film cellulose composite membrane for dye wastewater reuse. *Journal of Water Process Engineering*, 13, 176-182.
84. Volkov, A., Stamatialis, D., Khotimsky, V., Volkov, V., Wessling, M., & Plate, N. (2006). Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as a solvent resistance nanofiltration membrane material. *Journal of Membrane Science*, 281(1-2), 351-357.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| | |
|---|--|
| Proje Yürütücüsü: | Doç. Dr. PINAR ZEYNEP ÇULFAZ EMECEN |
| Proje No: | 115M520 |
| Proje Başlığı: | Organik Çözücü İle Nanofiltrasyon Uygulamaları İçin Selüloz Membranların Düz Tabaka Ve Kovuklu Elyaf Olarak Üretilmesi Ve Karakterizasyonu |
| Proje Türü: | 1001 - Araştırma |
| Proje Süresi: | 30 |
| Araştırmacılar: | |
| Danışmanlar: | |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 01/11/2015 - 01/05/2018 |
| Onaylanan Bütçe: | 527901.0 |
| Harcanan Bütçe: | 439741.73 |
| Öz: | <p>Nanofiltrasyon (NF) yaklaşık 1 nm'den küçük boyutlardaki moleküller ve birden fazla yüklü iyonların boyut ve yüklerinden dolayı membranlar tarafından tutulduğu bir süreçtir. NF süreçlerinin günümüzde su arıtma, gıda ve ilaç endüstrisi gibi pek çok alanda uygulamaları bulunmaktadır. Bu uygulamalarda NF yaygın olarak sulu sistemler ile kullanılmaktadır. Bunun yanında pek çok süreçte NF ile ayırmadan faydalanabilecek organik çözücülerin kullanıldığı akımlar bulunmaktadır. Organik çözücü ile nanofiltrasyon (organic solvent nanofiltration, OSN) süreçlerinin yaygınlaşması çözücüye dayanıklı, kararlı ve tahmin edilebilir performans gösteren membranların geliştirilebilmesine bağlıdır. Bu projede selüloz membranlar düz tabaka ve kovuklu elyaf geometrisinde, iyonik sıvıdaki (1-etil-3-metilimidazolym asetat, [EMIM]OAc) çözeltilerinden faz değişimi ile üretilmiştir.</p> <p>Membranlarda çözücüde DMSO ve çözmeyen olarak su yerine etanol kullanıldığında kristallığın düştüğü, yüksek kristallik ile boya tutma oranları arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir. Anlık faz değişimi ölçümlerinde etanol çözmeyen olarak kullanıldığında faz değişiminin suda olduğundan daha yavaş ilerlediği görülmüş, bu etanolün daha düşük difüzyon katsayısı ile ilişkilendirilmiştir. Çözücü viskozitesindeki ciddi değişiklikler faz değişim hızını değiştirmemiştir. Selüloz ? iyonik sıvı çözeltilerine uçucu yan çözücü olarak aseton eklenip, koagülasyon öncesi asetonun buharlaştırılmasının membranların boya tutma oranını artırdığı görülmüştür. Başlangıç çözeltilerinde yüksek derişimde selüloz bulundurmak ve membranları kurutmak da yapıyı sıkılaştırarak boya tutma oranının artırmaktadır. Bu şekilde %94 oranında bromotimol mavisi (624 Da) tutma oranına sahip membranlar üretilmiştir.</p> <p>Membranların boya tutma oranının boyaların boyutundan daha çok yük, hidrojen bağı yapma kapasitesi ve çözücüye bağlı olduğu görülmüştür. Membranda yüksek oranda emilen, dolayısıyla membrana afinitesi yüksek çözünenlerin tutulma oranının düşük olduğu, az emilenlerin ise yüksek olduğu görülmüştür. Bu, çözünme-yayınım mekanizması ile açıklanmıştır. Üretilen membranların polar aprotik çözücüler dahil pek çok farklı nitelikte çözücüye dayanıklı olduğu gösterilmiştir. Dimetil sülfoksitte de etanolde olduğu gibi %80 üzeri bromotimol mavisi tutma oranı görülmüştür. 1,2,3,4-butantetrakarboksilik asit ile çapraz bağlama sonucu membranların anyonik bir boya olan Bengal pembesini tutma oranı %90 üzerine çıkmış, bu durum çapraz bağlanmada açıkta kalan karboksil gruplarının membrana negatif yük vermesi ile açıklanmıştır.</p> |
| Anahtar Kelimeler: | Membran, Organik Çözücüde Nanofiltrasyon, Kovuklu elyaf, Selüloz, İyonik sıvı |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |

| | |
|----------------------------|---|
| Projeden Yapılan Yayınlar: | <p>1- Organik çözücü ile nanofiltrasyon (OSN) uygulamaların için selüloz membranların üretimi ve karakterizasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>2- Organik çözücü ile nanofiltrasyon (OSN) uygulamalarına yönelik selüloz membranlar (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>3- Polimer-iyonik sıvı çözeltilerinin faz değişim kinetiği ve membran yapısıyla ilişkisi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>4- Phase inversion kinetics of polymer-ionic liquid solutions in relation with membrane morphology and macrovoid formation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>5- Cellulose membranes for organic solvent nanofiltration (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>6- Investigation of Phase Inversion Behavior of Cellulose-Ionic Liquid Solutions in Relationship with Membrane Formation (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p> <p>7- Cellulose Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p> |
|----------------------------|---|

TÜBİTAK